

***Das Konzept des effektiven Indenters* für die Ermittlung des Elastizitätsmoduls und der Fließgrenze dünner Schichten**

von der Fakultät für Naturwissenschaften der Technischen Universität Chemnitz
genehmigte Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von: Diplom-Ingenieur (FH) Matthias Herrmann
geboren am: 25. November 1980 in: Greiz

eingereicht am: 01. Februar 2010

Gutachter:

Prof. Dr. Frank Richter, Technische Universität Chemnitz

Prof. Dr. Oliver Kraft, Karlsruher Institut für Technologie

Tag der Verteidigung: 27. Mai 2010

<http://archiv.tu-chemnitz.de/pub/2010/0091>

„Die Naturwissenschaft braucht der Mensch zum Erkennen, den Glauben zum Handeln.“

Max Planck

„Jedem tiefen Naturforscher muss eine Art religiösen Gefühls naheliegen, weil er sich nicht vorzustellen vermag, dass die ungemein feinen Zusammenhänge, die er erschaut, von ihm zum ersten Mal gedacht werden.“

Albert Einstein

BIBLIOGRAFISCHE BESCHREIBUNG

Herrmann, Matthias

„Das *Konzept des effektiven Indenters* für die Ermittlung des Elastizitätsmoduls und der Fließgrenze dünner Schichten“

Technische Universität Chemnitz, Institut für Physik, Dissertation, 2010

(121 Seiten, 49 Abbildungen, 39 Tabellen, 98 Literaturstellen)

REFERAT

Nanoindentations-Messungen haben in den letzten Jahrzehnten als Verfahren zur Ermittlung mechanischer Eigenschaften dünner Schichten stark an Bedeutung gewonnen. Für die Gewinnung eines tiefergreifenden Verständnisses des mechanischen Verhaltens dieser Schichten ist die Kenntnis des Elastizitätsmoduls und der Fließgrenze von essentieller Bedeutung – nicht zuletzt, da diese auch als Eingabeparameter für Simulationen des Materialverhaltens gefordert sind. Eine noch nicht im Detail verstandene Forschungsfrage bei der Kennwertermittlung ist die Berücksichtigung des Dünnschichtcharakters der Proben, deretwegen diese Untersuchungen im Wesentlichen immer noch einen Grundlagencharakter tragen und derzeit Gegenstand intensiver weltweiter Forschung sind. Auswege für eine solche Berücksichtigung existieren bisher nur für wenige Anwendungsfälle. Das *Konzept des effektiven Indenters* stellt eine Erweiterung der Auswertansätze und damit neue Möglichkeit für die mechanische Charakterisierung der Dünnschichteigenschaften dar.

In der vorliegenden Arbeit wird untersucht, inwieweit dieses Konzept zur Ermittlung des Elastizitätsmoduls dünner Schichten geeignet ist. Ebenso werden die Untersuchungen auf die Fließgrenze ausgeweitet. Beispielhaft kommen unterschiedliche Schichtmaterialien zum Einsatz, mit denen der Unterschied zwischen den Schicht-Substrat-Eigenschaften – Elastizitätsmodul und Fließgrenze – variiert werden kann. Durch Vergleich der für die BERKOVICH-Eindrücke erhaltenen Ergebnisse zu den mittels der Kugeleindrucksversuche bestimmten Werte – als etabliertes Messverfahren – wird festgestellt, dass o. g. Konzept prinzipiell für die oben angeführten Fragestellungen geeignet ist, insofern die erreichten Eindringtiefen im Vergleich zur Schichtdicke relativ gering sind. Physikalische Ursachen für dieses Verhalten werden vorgeschlagen und diskutiert. Ebenso wird eine spezielle Vorgehensweise des *Konzepts des effektiven Indenters* für die Charakterisierung von porösen sowie nichtporösen *Low-k*-Schichtmaterialien untersucht. Zusätzlich werden Finite-Elemente-Simulationen für grundlegende Betrachtungen zur Wirkungsweise des o. g. Konzepts anhand von massiven Proben herangezogen.

SCHLAGWÖRTER: Nanoindentation, dünne Schichten, Elastizitätsmodul, Fließgrenze, Härte, Erweiterter-HERTZscher-Ansatz, *effektiver Indenter*, *Constraint*-Faktor, Finite-Elemente-Methode, VON-MISES-Spannung, poröse *Low-k*-Dielektrika

INHALTSVERZEICHNIS

Abkürzungen	5
Symbole	6
1 Einleitung	7
1.1 Allgemeine Einführung und Einordnung der Arbeit	7
1.2 Nanoindentation für dünne Schichten – Kugleindrucksversuch und <i>Konzept des effektiven Indenters</i>	8
1.3 Ziel der Arbeit	11
2 Theoretische Grundlagen.....	13
2.1 Verwendete Nanoindentations-Methoden	14
2.1.1 Ermittlung von H und E nach der Methode von OLIVER und PHARR (O&P)	15
2.1.2 Kugleindrucksversuche für E und Y	17
2.2 Besonderheiten bei der Messung dünner Schichten	19
2.3 <i>Konzept des effektiven Indenters</i>	20
2.4 Vorgehensweise bei der E und Y -Bestimmung mittels des EHA-Konzepts	23
2.4.1 Fließgrenze für Massivmaterialien	23
2.4.2 E -Modul und Fließgrenze für dünne Schichten	25
2.4.3 Besonderheiten bei der Messung der Fließgrenze von Low- k -Materialien.....	25
2.5 Charakterisierung des Materialverhaltens beim Eindruck anhand von H/Y	27
3 Experimentelle Angaben.....	29
3.1 Eindrucksgerät, verwendete Indenter, Messmodi und Korrektur von Fehlereinflüssen.....	29
3.2 Nanoindentations-Versuche	31
3.2.1 Messung nach OLIVER und PHARR	31
3.2.2 EHA-Konzept zur Ermittlung von E und Y	32
3.2.3 Kugleindrucksversuche zur Ermittlung von E und Y	33
3.3 Materialien und Versuchsplan	34
3.3.1 Untersuchungen an Massivmaterialien.....	34
3.3.2 Untersuchungen zum EHA-Konzept angewandt auf dünne Schichten	36
3.4 Charakterisierung der porösen Low- k -Schichten.....	38
3.5 Finite-Elemente-Methode	40
4 Untersuchungen zur Wirkungsweise des EHA-Konzepts bei dessen Nutzung zur Ermittlung der Fließgrenze von Massivmaterialien	41
4.1 EHA-Konzept für eine Lastserie am Beispiel des Quarzglas und Vergleich der Kontaktdruckverteilungen aus EHA mit denen des PHARRschen Ansatzes	41
4.1.1 Untersuchung der Lastserie.....	41
4.1.2 Vergleich der Kontaktdruckverteilungen aus EHA mit denen des PHARRschen Ansatzes.....	44
4.2 EHA-Konzept angewandt auf FEM-simulierte Daten	47
4.2.1 Simulationsergebnisse.....	48
4.2.2 Auswertung der FE-Daten mittels des EHA-Konzepts.....	51
4.2.3 Vergleich der Druckverteilungen im Punkt der Maximallast aus FEM mit denen des EHA-Konzepts...54	
5 Grundlegende Untersuchungen zur Anwendung des EHA-Konzepts für dünne Schichten	57
5.1 Messungen an SiO_2 -, $\alpha\text{-C:H}$ - und SiC:H -Schichten: Ermittlung von E und Y in Abhängigkeit des Eindringtiefe-Schichtdicke-Verhältnisses und die Rolle des Substrats.....	57
5.1.1 Ergebnisse der Kugel- und BERKOVICH-Eindrucksmessungen	57

5.1.2 Untersuchung der Lastserie für SiO_2 mittels des EHA-Konzepts	59
5.1.3 Untersuchung der Lastserie für $\alpha\text{-C:H}$ mittels des EHA-Konzepts.....	64
5.1.4 Untersuchung der SiC:H -Probe mittels des EHA-Konzepts	68
5.1.5 Zusammenfassung	70
5.2 Anwendung des EHA-Konzepts für eine $\alpha\text{-C:H}$ -Probenserie mit herstellungsgedingter Variation der Schichteigenschaften	71
5.2.1 Charakterisierung der Probenserie.....	71
5.2.2 Anwendung des EHA-Konzepts.....	72
5.2.3 Zusammenfassung	76
6 Anwendung des EHA-Konzepts für die mechanische Charakterisierung von Low-k-Materialien ..	77
6.1 Demonstration der Vorgehensweise am Beispiel eines nichtporösen <i>Spin-on</i> -Materials.....	77
6.1.1 Ergebnisse von E und Y mithilfe von Kugeleindrucksversuchen.....	77
6.1.2 EHA-Konzept für Last-Tiefen-Kurven von BERKOVICH-Eindrücken	78
6.1.3 EHA-Konzept für elastisch-plastische Last-Tiefen-Kurven von Kugeleindrücken	79
6.1.4 Diskussion.....	80
6.1.5 Zusammenfassung	83
6.2 Untersuchung der porösen Xerogel-Proben.....	84
6.2.1 Charakterisierung der Probenserie (FTIR, Porosität und Massendichte).....	84
6.2.2 Ermittlung des E -Moduls der Schichten.....	88
6.2.3 Ermittlung der Fließgrenze und der Härte der Schichten	90
6.2.4 Diskussion der Ergebnisse	93
6.2.5 Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften von der Porosität	96
7 Schlussfolgerungen für die Anwendbarkeit des EHA-Konzepts.....	102
7.1 EHA-Konzept für Massivmaterialien: Vergleich der Spannungsmaxima zur Härte.....	102
7.2 EHA-Konzept für dünne Schichten.....	105
7.2.1 Korrelationen des Eindrucksverhaltens des Schichtmaterials zu den aufgetretenen Abweichungen der mittels des EHA-Konzepts ermittelten E und Y	105
7.2.2 Bedeutung des Dünnschichtcharakters der Proben für die Anwendbarkeit des EHA-Konzepts	107
7.3 Charakterisierung der porösen Low-k-Materialien.....	111
8 Zusammenfassung.....	113
Literaturverzeichnis.....	116
Anhang	119
Abbildungs- und Tabellenverzeichnis.....	122
Liste der Veröffentlichungen und Vorträge.....	126
Danksagung	129
Selbstständigkeitserklärung	130
Lebenslauf.....	131

ABKÜRZUNGEN

<i>a</i> -C:H	amorphe wasserstoffhaltige Kohlenstoffschichten
<i>effInd</i>	<i>effektiver Indenter</i>
E-Modul	Elastizitätsmodul
EHA	Erweiterter-HERTZscher-Ansatz (engl. <i>extended HERTZian approach</i>)
EMA-MG	Effektiver-Medium-Ansatz nach MAXWELL-GARNETT
EP	ellipsometrische Porosimetrie
FEM	Finite-Elemente-Methode
FTIR	Fourier-Transformierte-Infrarot-Spektroskopie
ILM	Methode der Bildkontakte (engl. <i>image load method</i>)
KontDrVert	Kontaktdruckverteilung (Normalspannung)
LPU	zyklische Be- und Entlastungsexperimente (engl. <i>loading-partial unloading</i>)
LVDT	<i>Linear-Variable-Differential-Transformer</i>
Max-v-M-Sp	räumliches Maximum der VON-MISES-Spannungsverteilung
MaxLast	Maximallast einer Last-Tiefen-Kurve
O&P	Methode nach OLIVER&PHARR
PECVD	plasmagestützte chemische Abscheidung aus der Dampfphase (engl. <i>plasma-enhanced chemical vapour deposition</i>)
PID	Proportional-Integral-Differential
PVF	Porengrößenverteilungsfunktion
SAW	akustische Oberflächenwellen (engl. <i>surface acoustic waves</i>)
SOG	Sol-Gel-Glas (engl. <i>spin-on glass</i>)
UMIS	<i>Ultra-Micro-Indentation-System</i>
v-M-Sp	VON-MISES-Spannung
VASE	winkelaufgelöste spektroskopische Ellipsometrie (engl. <i>variable angle spectroscopic ellipsometry</i>)
XRR	Röntgenreflektometrie

SYMBOLS

a	Kontaktradius
a_{EHA}	Kontaktradius für den <i>effektiven Indenter</i> infolge des EHA-Konzepts
$a_{\text{O\&P}}$	Kontaktradius infolge der OLIVER-PHARR-Methode
A	Kontaktfläche
B	Konstante – siehe Gl. (12)
c_n ($n = 0,2,4,6$)	Koeffizienten der Normaldruckverteilung des <i>effektiven Indenters</i> (EHA)
d_i ($i = 0,2,4,6$)	Koeffizienten der Form des <i>effektiven Indenters</i> (EHA-Konzept)
$E; E^*$	Elastizitätsmodul; reduzierter Elastizitätsmodul
$E_{\text{Film}}; E_{\text{Film}}^{\text{EHA}}$	Elastizitätsmodul der Schicht (engl. <i>film</i>); vorgenannter infolge des <i>effektiven Indenters</i> mittels des EHA-Konzepts
E_{Subs}	Elastizitätsmodul des Substrats
$E_{\text{O\&P}}$	Elastizitätsmodul infolge der OLIVER-PHARR-Methode
$E_{\text{I}}; E_{\text{P}}$	Elastizitätsmodul des Indenters / der Probe
$h; h_{\text{c}}$	Eindringtiefe; Kontakttiefe (engl. <i>contact</i>)
h_{max}	Maximale Eindringtiefe
h_{a}	Elastische Rückfederung des Eindrucks
h_{f}	Resteindringtiefe (engl. <i>final</i>)
$H; H_{\text{Film}}; H_{\text{Subs}}$	Härte i. Allg. bzw. des Schicht- und Substratmaterials
k	dielektrische Konstante (amerikanische Bezeichnung)
m	Exponent des Entlastungszeuges – siehe Gl. (2)
n	Exponent für Form des <i>effektiven Indenters</i> nach Gl. (12)
p	Abscheidedruck
p_{m}	mittlerer Kontaktdruck
$P; P_{\text{max}}$	Normalkraft bzw. -last; Maximallast
R	nomineller Kugelradius
R_{eff}	Kugelradius des <i>effektiven Indenters</i>
S	Probensteifigkeit
u	radiale Verschiebung des Kontaktrandes – siehe Gl. (6)
$w_{\text{I}}; w_{\text{P}}$	normale Deformation des Indenters bzw. der Probe (Substrat)
$Y; Y_{\text{Film}}; Y_{\text{Subs}}$	Fließgrenze i. Allg. bzw. des Schicht- und Substratmaterials
$\alpha; \alpha_{\text{r}}$	Konstante – siehe Gl. (2); Korrekturwinkel – siehe Gl. (6)
β	Korrekturfaktor – siehe Gl. (5) oder Winkel Indenter-Probenoberfläche
ε	Korrekturfaktor – siehe Gl. (3)
ε_{R}	repräsentative Dehnung beim Eindruck
κ	Exponent für Anpassung der Last-Tiefen-Kurve idealplastischer Deformation
$\nu; \nu_{\text{Ind}}; \nu_{\text{Subs}}$	Querkontraktionszahl (oder POISSON-Zahl) bzw. für Indenter und Substrat
$\sigma_{\text{ii}}; \tau_{\text{ij}}$	Normalspannungskomponente; Scherspannungskomponente
$\sigma_{\text{VM}}; \sigma_{\text{VM,Max}}$	VON-MISES-Spannung; räumliches Maximum dieser
$\sigma_{\text{VM,Max}}^{\text{EHA}}$	räumliches Maximum der VON-MISES-Spannungsverteilung infolge des <i>effektiven Indenters</i> (EHA-Konzept)
σ_{intrin}	Schichteigenspannung (intrinsische Spannung)

1 EINLEITUNG

1.1 Allgemeine Einführung und Einordnung der Arbeit

Für die Charakterisierung der Dünnschichtmaterialien i. Allg. sind die mechanischen Eigenschaften nicht nur für in erster Linie mechanische Applikationen von Interesse, sondern ebenso für Fälle, in denen z. B. besondere optische, elektrische oder magnetische Eigenschaften gewünscht sind und gleichzeitig mechanische Stabilitäts- und Zuverlässigkeitsaspekte eine Rolle spielen. Neben kratzfesten Schichten mit gleichzeitiger Antibeschlags- und Antireflexions-Wirkung sind Barrierschichten und Isolatorschichten (sogenannte *Low-k*-Materialien) als weitere wichtige Anwendungsbeispiele zu nennen, wobei Letztere in der Mikrotechnologie bei der Herstellung von Leiterbahnsystemen in Schaltkreisen Verwendung finden [1-3]. *Low-k*-Materialien weisen eine reduzierte dielektrische Konstante k auf, wobei u. a. die heutzutage geforderten k -Werte von ~ 2 durch die Einführung einer Porosität von ~ 50 Vol.-% in den typischerweise verwendeten Isolator SiO_2 ($k = 3,9$) erreicht werden [3]. Gleichzeitig führt dies zu einer dramatischen Verschlechterung der mechanischen Stabilität der porösen Schichten. An solchen Beispielen wird die Rolle einer gezielten Optimierung einer bzw. gleichzeitig mehrerer verschiedener physikalischer Schichteigenschaften besonders deutlich, die als Voraussetzung für den Einsatz moderner Technologien unabdingbar ist.

Bei der dafür notwendigen genauen Bestimmung der mechanischen Schichteigenschaften mittels geeigneter Messverfahren, die eine entsprechende Empfindlichkeit auf der *Submikrometer*- bzw. *Nanometer*-Skale gewährleisten, steht man noch Untersuchungen mit einem Grundlagencharakter gegenüber [4,5]. An dieser Stelle wird das Anliegen der vorliegenden Arbeit deutlich, nämlich von bestehenden Grundlagen ausgehend einen entscheidenden Beitrag zur Entwicklung von Mess- und Auswerteverfahren für die zuverlässige und routinemäßige Ermittlung von mechanischen Eigenschaften dünner Schichten zu leisten.

Solche Messungen sind neben der Ermittlung der Materialkennwerte ebenso für die Gewinnung des physikalischen Verständnisses der auf diesen Skalen auftretenden Effekte von Bedeutung sowie bei der Parameteridentifikation für die Bewertung der Performance dünner Schichten in unterschiedlichen Belastungssituationen.

Für eine ausreichende Beschreibung des Deformationsverhaltens für die in vielen Fällen isotrop betrachteten Materialien sind zumindest für den elastischen Bereich die Größen Elastizitätsmodul (E-Modul) und Querkontraktionszahl zu kennen sowie für den inelastischen Bereich eine Grenzbelastbarkeit, oberhalb dieser Materialversagen auftritt. Beispiele für Versagensmechanismen sind plastisches Fließen, Rissbildung, Einsetzen von Phasentransformation oder auch Schichtdelamination. Die Kenntnis zugeordneter Grenzfestigkeiten wie Zug- oder Druckfestigkeit, Bruchzähigkeit, Fließgrenze oder Adhäsionsfestigkeit ist für eine genaue Analyse des Materialversagens und für eine gezielte Vorhersage des mechanischen Verhaltens (Simulation) von Schichtstapeln unabdingbar.

Derzeit stehen neben dem Eindrucksversuch für eine zuverlässige mechanische Charakterisierung dünner Schichten nur wenige andere Messverfahren wie die Methode der akustischen Oberflächenwellen (*surface acoustic waves*, SAW) und BRILLOUIN-Streuung oder Mikro-Biege-/Mikro-Zugversuche (an freistehenden Schichten) zur Verfügung [6-8]. Entweder liefern Letztere nur die elastischen Kenngrößen oder stellen enorm hohe Anforderungen an die Probenpräparation.

Das Verfahren des Eindrucksversuches auf der *Submikrometer*-Skala wird auch als *Nano-indentation* bezeichnet und hat sich in den letzten Jahren als eine sehr erfolgreiche Technik etabliert, die es erlaubt die mechanischen Eigenschaften von Materialien auf dieser Skala zu untersuchen. Hierbei wird ein wohldefinierter Probekörper (= *Indenter*) bekannter Geometrie mit einer Prüfkraft in die Probe gedrückt und dabei gleichzeitig die aufgewendete Last und die erzielte Eindringtiefe aufgezeichnet (*tiefenregistrierende Eindrucksversuche*). Insbesondere wird diese Technik zur Ermittlung des E-Moduls und der Härte von Massiv- und Dünnschichtmaterialien verwendet [9,10]. Einige Ansätze bestehen auch die Grenzfestigkeit von Materialien, wie z. B. die Fließgrenze oder Bruchzähigkeit, mittels Nanoindentation zu bestimmen [10-12]. Bisher hatte man sich hauptsächlich bei der Messung der Grenzfestigkeit von Dünnschichten auf die Härte bezogen, die aber aufgrund vieler nur unzureichend verstandener Messeffekte physikalisch eher sehr komplex, damit schwer interpretierbar und folglich im Sinne einer eigentlichen Grenzfestigkeit für Optimierungsrechnungen von Dünnschichtstapeln ungeeignet ist [12,13].

Eindrucksexperimente mit Kugelindenter haben sich in einigen Fällen als sehr gut geeignet erwiesen, den E-Modul und die Fließgrenze von dünnen Schichten mit einer hohen Genauigkeit zuverlässig zu bestimmen [14-16].

1.2 Nanoindentation für dünne Schichten – Kugeleindrucksversuch und *Konzept des effektives Indenters*

Prinzipiell verfolgt man bei der Messung der mechanischen Eigenschaften mittels Nanoindentation zwei Richtungen: Zum einen verwendet man als Prüfkörpergeometrie in Anlehnung an die makroskopische Härtemessung eine in der Regel dreiseitige Pyramide (BERKOVICH-Indenter), die ihrerseits immer eine inelastische Deformation der Probe – einen bleibenden Eindruck – hervorruft. Zur Auswertung werden dann die Last und die Kontaktfläche zwischen Prüfkörper und Probe zur Ermittlung der Härte herangezogen; in Verbindung mit der elastischen Entspannung kann u. U. auch der E-Modul der Probe ermittelt werden. Als theoretische Beschreibung kommt häufig die Methode nach OLIVER und PHARR, 1992 [17] zur Anwendung. Aufgrund des komplexen gleichzeitigen elastischen und inelastischen Deformationszustandes des Materials erlaubt dieser Ansatz allerdings keine komplette Beschreibung des Kontakts im Falle von geschichteten Proben mit der Konsequenz, dass die Schichteigenschaften nicht von denen des Substrats separiert werden können. Deswegen verwendet man bei der Messung von dünnen Schichten diese Methode vordergründig nur zur Ermittlung der

Härte. Dabei behilft man sich mittels empirischer Ansätze (z. B. sog. „10%-Regel“ von Eindringtiefe zu Schichtdicke), die, solange in der Regel moderate Schichtdicken vorliegen und die mechanischen Schichteigenschaften nicht allzu weit von denen des Substrats verschieden sind, gut funktionieren [12]. Aber gerade sind häufig dünne Schichten mit großen Unterschieden in den Eigenschaften zum Substrat zu charakterisieren wie z. B. die porösen *Low-k*-Materialien, bei denen gerade solche empirischen Ansätze versagen [18,19].

Zum anderen verwendet man kugelförmige Eindruckskörper, die aufgrund des geringeren Kontaktdruckes zur Probe zuerst zu einer elastischen Deformation des Probenmaterials führen. Aus der aufgebrachten Last und der gemessenen Eindringtiefe können dann unter Verwendung einer linearelastischen Behandlung des Kontaktproblems und kompletter Lösung für die elastischen Felder z. B. der unbekannte E-Modul der Probe ermittelt werden. Wenn es gelingt das Einsetzen von Materialversagen zu detektieren, also die Grenze zwischen elastischer und elastisch-inelastischer Deformation, kann der elastische Spannungszustand dieses Punktes ausgewertet werden und liefert z. B. für den Fall, dass die Probe plastifiziert, die Fließgrenze. Diese Lösungen gehen auf die grundlegende Arbeit von HERTZ (1881) über den Kontakt zweier sich berührender Körper zurück [20]. In der Folgezeit wurde eine Reihe von kompletten analytischen Lösungen für die elastischen Felder des Kontakts eines Prüfkörpers mit einer unbeschichteten Probe (elastischer Halbraum) gefunden (siehe z. B. in [10]). Erst mit der Verallgemeinerung der HERTZschen Lösung auf geschichtete elastische Halbräume (*image load method*, ILM von SCHWARZER, 1998) wurde diese Möglichkeit praktisch nutzbar für die Ermittlung des E-Moduls und der Fließgrenze dünner Schichten [21,22]. Diese Erweiterung ist allerdings an einige Voraussetzungen geknüpft, die bei der Auswertung von dünnen Schichten mit einem großen Unterschied zu den mechanischen Eigenschaften des Substrats nicht mehr erfüllt sind (siehe die Erläuterungen zum HERTZschen Ansatz in Kap. 2.1.2); damit ist eine zuverlässige Auswertung der Messdaten nicht mehr sicher gestattet. Praktisch und augenscheinlich versagt der besondere Vorteil der Kugeleindrücke, nämlich eine linearelastische analytische Theorie für die Auswertung verwenden zu können, wenn die Messdaten keinen ausreichenden elastischen Deformationsbereich aufweisen.

Ein bedeutender Schritt die letztgenannte Einschränkung zu überwinden, aber auch zum Verständnis des Materialverhaltens beim Eindrucksversuch wurde durch die anschauliche Einführung des sogenannten *Konzepts des effektiven Indenters* mit der Arbeit von PHARR und BOLSHAKOV (2002) [23] und dessen prinzipielle Nutzbarmachung bei der Auswertung von Eindrucksdaten geleistet.

Betrachtet wird dabei ein Härteeindruck: Die Idee besteht darin, dass derjenige Teil des Eindrucksexperiments betrachtet wird, bei dem nach Erreichen der Maximallast der Indenter wieder entlastet wird. Die dabei auftretende elastische Entspannung des Materials ist reversibel und kann bei erneutem Wiederbelasten des Eindrucks rückgängig gemacht werden, weshalb der Entlastungsvorgang einer elastischen Wechselwirkung des realen Indenters mit dem (vordeformierten) Härteeindruck entspricht. Dieser elastische Kontakt wird mithilfe eines

Gedankenexperiments durch einen imaginären *effektiv geformten Indenter* ersetzt, der in einen flachen elastischen Halbraum eindringt. Dies gestattet, dass linearelastische Kontakttheorien zur Beschreibung von eigentlich elastisch-plastischen Eindrücken verwendet werden können. Eine detaillierte Beschreibung des *Konzepts des effektiven Indenters* erfolgt in Kap. 2.3.

Allerdings konnte dieses Konzept erst mit der Einführung der Erweiterten-HERTZschen-Theorie (EHA) durch SCHWARZER (2004) in vollem Umfang zur Beschreibung von Kontaktsituationen und zur Ermittlung von Kenngrößen aus Nanoindentations-Messungen genutzt werden [24]. Seine analytische Lösung lieferte die kompletten elastischen Felder, die ihrerseits damit die Ermittlung von Grenzfestigkeiten – wie der Fließgrenze – eröffnete. Die Erweiterung (EHA) in Verbindung mit der von ihm entwickelten ILM-Methode gestattete sogar die komplette Lösung für geschichtete Halbräume und bereitete den Weg dafür, dass mithilfe dieses Konzepts ebenso auch E-Modul und Fließgrenze dünner Schichten zugänglich sind. Somit schien die Behandlung von Eindrucksversuchen mit einem nur wenig ausgeprägten elastischen Deformationsbereich sowie auch größeren Unterschieden in den mechanischen Eigenschaften zwischen Schicht und Substrat prinzipiell möglich.

Einige erste experimentelle Untersuchungen zur prinzipiellen Anwendbarkeit dieses Konzepts, die sich erst einmal auf die Ermittlung der Fließgrenze von wohlbekannten Massiv- und wenigen Dünnschichtmaterialien beliefen, lieferten vielversprechende Ergebnisse. Ein kurzer Überblick darüber wird in **Tabelle 1** gegeben. Einen Sonderfall stellt dabei die Gruppe der Metalle dar, auf den aber erst unter Kap. 2.4.1 näher eingegangen wird. Für die untersuchten Materialien – außer für die beiden Vertreter der Metalle – ergaben sich Übereinstimmungen innerhalb weniger Prozent zu denjenigen Ergebnissen, die aus einem etablierten Verfahren (*Kugeleindrucksversuch*) gewonnen wurden. Demgegenüber stand eine solche Untersuchung für den E-Modul dünner Schichten noch aus [25].

Tabelle 1. Vergleich der von SCHWARZER mit dem *Konzept des effektiven Indenters* (EHA-Konzept) gewonnenen Fließgrenzen Y_{EHA} zu denjenigen Werten Y_{LPU} , die durch Kugeleindrucksversuche bestimmt worden sind [24] (BCN – Bor-Kohlenstoff-Stickstoff-Schichten; DLC – diamantähnliche Kohlenstoffschichten)

Material	E-Modul, E (GPa)	Y_{EHA} (GPa)	Y_{LPU} (GPa)
Quarzglas	72	7,05	$7,2 \pm 0,14$
BK7-Glas	82	5,98	$6,0 \pm 0,1$
Saphir	403	18,35	$18,6 \pm 0,8$
GaAs	118	12,19	$12,4 \pm 0,3$
Silizium (Si)	169	11,12	$11,23 \pm 0,1$
M2 Werkzeugstahl	221	5,96	$2,92 \pm 0,1$
Nickel	200	1,45	$1,17 \pm 0,1$
DLC (2,1 μm) auf Stahl	k.A. ¹	10,33	$10,4 \pm 0,2$
BCN (0,79 μm) auf Si	k.A.	13,78	$13,6 \pm 0,7$
BCN (0,815 μm) auf Si	k.A.	6,67	$6,6 \pm 0,5$

¹ Die in Schwarzer [24] aufgeführten Werte wurden nicht übernommen, da es aus der genannten Arbeit nicht zweifelsfrei hervorgeht, ob diese tatsächlich dem E-Modul der Schicht entsprechen oder der O&P-Methode entstammen.

Bisher war der Erfolg des *Konzepts des effektiven Indenters* im Wesentlichen nur auf die wenigen experimentellen Befunde gestützt und die physikalische Wirkungsweise noch nicht verstanden. Daraus wird also ersichtlich, dass die hierfür notwendigen weiteren Untersuchungen einen deutlichen Grundlagencharakter tragen. Insbesondere standen für die Anwendbarkeit auf dünne Schichten weitere experimentelle Verifizierungen aus. Einen weiteren Ansatzpunkt stellte die erstmalige Ermittlung des E-Moduls dünner Schichten mit diesem Konzept dar, die – wie bereits erwähnt – prinzipiell möglich sein sollte, jedoch noch nicht demonstriert und nachgewiesen wurde. Ein vierter und noch offener Punkt war schließlich, dass Vorgehensweisen bei der Auswertung von Eindrucksmessungen mittels des *Konzepts des effektiven Indenters* zur Ermittlung von mechanischen Kenngrößen dünner Schichten zu erarbeiten waren, die später die Grundlage für eine zuverlässige Verwendung dieses Verfahrens bilden und zugehörige Ansatzpunkte für eine Etablierung desselben liefern sollten.

An dieser Stelle sei hier erneut auf die allgemeinere Funktion dieser Arbeit hingewiesen, dass sie als Schnittstelle zwischen dem für die angeführten Fragestellungen (größerer Unterschied zwischen mechanischen Schicht- und Substrateigenschaften, gering ausgeprägter elastischer Deformationsbereich) anscheinend geeigneten theoretischen Modells und der Erarbeitung einer konkreten Vorgehensweise für die Anwendung dieses Verfahrens dient.

1.3 Ziel der Arbeit

Mit dem *Konzept des effektiven Indenters* in der Form von PHARR und BOLSHAKOV und der Nutzbarmachung desselben durch SCHWARZERS Erweiterten-HERTZschen-Ansatz (EHA) in Verbindung mit der ILM-Methode steht ein Verfahren zur Charakterisierung des Deformationsverhaltens von dünnen Schichten zur Verfügung, das auch auf Fälle anwendbar ist, die den bisherigen Analysemöglichkeiten für Eindrucksmessungen nicht zugänglich sind. Dieses Verfahren wird im Weiteren mit dem Begriff *EHA-Konzept* bezeichnet, in Anlehnung an die Nutzbarmachung durch den Erweiterten-HERTZschen-Ansatz.

Ziel dieser Arbeit war zum einen, eine Prüfung auf Konsistenz des o. g. Verfahrens bei der Ermittlung der Fließgrenze von Massivmaterialien vorzunehmen, dabei Erkenntnisse zu gewinnen, die zu einem tieferen Verständnis des Verfahrens beitragen. Des Weiteren sollte das EHA-Konzept bei der Ermittlung der Fließgrenze von dünnen Schichten getestet und verifiziert sowie erstmalig der E-Modul von dünnen Schichten mit dem Selbigen bestimmt werden. Dabei galt es, eine prinzipielle Vorgehensweise bei der Auswertung zu entwickeln, aber auch gezielte experimentelle Kontaktbedingungen zu wählen, die es gestatteten, erste prinzipielle Grenzen des Verfahrens herauszuarbeiten. In einem dritten Schritt sollten die zuvor gewonnenen Erkenntnisse dazu genutzt werden, die mechanischen Eigenschaften von porösen *Low-k*-Materialien zu ermitteln. Die daraus folgenden Schwerpunkte sind folgendermaßen:

Schwerpunkt 1:

- Anwendung des EHA-Konzepts zur Ermittlung der Fließgrenze bei Variation der Maximalast und Prüfung auf Widerspiegelung der Selbstähnlichkeit der Deformation beim BERKOVICH-Eindruck im Modell für Quarzglas sowie ein Vergleich zwischen den effektiven Indenterformen bei Nutzung der ursprünglich von PHARR eingeführten und der EHA-Formulierung für Quarz- und BK-7-Glas sowie Saphir und Silizium – dabei Herausarbeitung wichtiger Punkte für eine spätere routinemäßige Messprozedur.
- FEM-Simulation von Eindrucksversuchen in Massivmaterialien mit vorgegebener Fließgrenze und anschließendem Vergleich, mit dem durch das EHA-Konzept ermittelten Werts – dabei Gewinnung eines tieferen Verständnisses des gesamten Verfahrens.

Schwerpunkt 2:

- Entwicklung eines Verfahrens zur Ermittlung des E-Moduls und der Fließgrenze dünner Schichten auf der Grundlage des EHA-Konzepts; hierfür standen mehrere beispielhafte Modellsysteme wie α -C:H-, SiO₂- und SiC:H-Schichten zur Verfügung.
- Erarbeitung einer zweckmäßigen Verfahrensweise bei der Durchführung des EHA-Konzepts und Bestimmung der Anwendungsgrenzen dieses Verfahrens anhand der untersuchten Beispiele; hinsichtlich der Anwendungsgrenzen sollten vor allem das Verhältnis von Eindringtiefe zu Schichtdicke sowie die Eigenschaften des Substratmaterials betrachtet werden.

Schwerpunkt 3:

- Mechanische Charakterisierung eines nichtporösen *Low-k*-Schichtmaterials, das eine vergleichende Anwendung des EHA-Konzepts und der etablierten *Kugeleindrucksversuche* erlaubte – dabei Entwicklung spezieller neuer Verfahrensweisen bei der Nutzung des EHA-Konzepts für *Low-k*-Materialien als Grundlage für die spätere Anwendung bei der Untersuchung mechanischer Eigenschaften poröser *Low-k*-Schichtmaterialien.
- Verifikation der zuvor erarbeiteten speziellen Verfahrensweise für die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften anhand eines *Low-k*-Schichtmaterials variabler Porosität; Untersuchung der Korrelationen zwischen den mechanischen Eigenschaften und der Porosität.

2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN

Die Beschreibung des Deformationsverhaltens der Proben geschah in dieser Arbeit immer unter der Annahme, dass Selbiges für die vorliegenden Dünnschicht- und Massivmaterialien im Rahmen einer Kontinuumsnäherung betrachtet werden kann. Mithilfe der Methoden der Kontinuumstheorie werden die dabei auftretenden Kräfte durch eine tensorwertige Materialgleichung ausgedrückt, die Spannung und Dehnung miteinander verknüpft [26]. Die Beschreibung des linearelastischen Deformationsbereichs geschieht dabei im Rahmen der *Elastizitätstheorie* (siehe z. B. *Landau&Lifschitz* [27]), wobei für den plastischen Deformationsbereich auf wesentlich kompliziertere plastizitätstheoretische Modelle (siehe z. B. [26]) zurückgegriffen werden müsste.

Diese Arbeit beschränkt sich in ihren Untersuchungen auf den linearelastischen Bereich für ein isotropes Material, so dass das Deformationsverhalten vollständig mit den beiden skalaren Größen E-Modul E und Querkontraktionszahl ν beschrieben ist, sowie diejenige kritische Spannung, bei der das Material im Probenvolumen plastisch zu fließen beginnt. Diese so gefundene kritische Spannung² (bei der die plastische Deformation einsetzt) wird mit Fließgrenze Y bezeichnet. Des Weiteren umfassen die Untersuchungen in dieser Arbeit die Härte, die ein Maß für den Widerstand ist, den ein Körper (ein Werkstoff) dem Eindringen eines anderen (härteren) Körpers entgegensetzt [9]. Die Härte ist im physikalischen Sinne eine sehr komplexe Größe, in die u. a. der E-Modul und die Querkontraktionszahl, die Fließgrenze sowie die Verfestigung³ des Materials eingehen. Die Härte H wird dabei als Quotient aus Prüfkraft und verbleibender Kontaktfläche oder projizierter Kontaktfläche $H = P/A$ berechnet. Bei den hier verwendeten *tiefenregistrierenden Eindrucksversuchen* wird die projizierte Kontaktfläche indirekt über die Eindringtiefe bei Bekanntsein der Geometrie des Eindruckskörpers ermittelt (für verschiedene Härtedefinitionen siehe z. B. *Springer Handbook of Materials Measurement Methods* [9]).

In Kapitel 2.1 werden die Grundlagen der Nanoindentationstechnik bzgl. der später in der Arbeit verwendeten Messmethoden zur Ermittlung der interessierenden Kenngrößen (E , Y , H) dargelegt, wobei in 2.2 die diesbzgl. Besonderheiten für die Untersuchung dünner Schichten behandelt werden. Kapitel 2.3 ist dem Hauptgegenstand dieser Arbeit, dem *Konzept des effektiven Indenters* gewidmet. Während sich Kapitel 2.3 noch auf die prinzipielle Bedeutung des Konzepts beschränkt, konzentriert sich 2.4 auf die konkrete Nutzung desselben zur Ermittlung der interessierenden mechanischen Kenngrößen E und Y . In Kapitel 2.5 wird das Verhältnis H zu Y behandelt – eine wichtige Beziehung von allgemeinem, praktischem Interesse sowohl zur Einordnung des mechanischen Verhaltens der Materialien beim Eindruck als auch für die Analyse der Eindrucksmessdaten.

² Dieser Wert könnte aus einem gewöhnlichen Spannungs-Dehnungs-Diagramm (siehe *Zugversuch*) bei 0,2% bleibender Dehnung abgelesen werden.

³ Verfestigung bedeutet, dass die Spannung, bei der das Material plastisch fließt, mit Zunahme der bleibenden Dehnung ebenso zunimmt.

2.1 Verwendete Nanoindentations-Methoden

Für die Untersuchungen in dieser Arbeit war nur die direkte messtechnische Ermittlung der Kenngrößen E , Y und H relevant; bei der für die Auswertung erforderlichen Querkontraktionszahl wurde auf Literaturwerte zurückgegriffen. Wie bereits im Kapitel 1.2 eingeführt, schlägt sich die Messung dieser drei Größen in prinzipiell zwei unterschiedlichen Belastungsmodi nieder – siehe **Abb. 1 a** und **b**: *rein elastische* Belastung sowie *elastisch-plastische* Belastung. Ist Ersterer nur für die Ermittlung des E-Moduls geeignet, wurde Letzterer nebst der Ermittlung der Härte (z.T. E-Modul) auch für das EHA-Konzept verwendet. Zur Ermittlung der Fließgrenze verwendet man einen modifizierten Modus des *rein elastischen* Experiments aus **Abb. 1 a**.

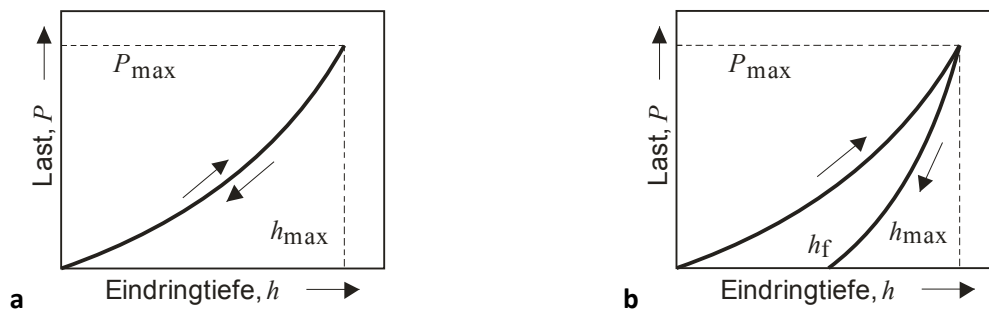


Abbildung 1. Schematische Darstellung der Last-Tiefen-Kurven für den elastischen Kontakt in **a** und den elastisch-plastischen Kontakt in **b** mit Resteindringtiefe

Die Ermittlung der Härte basiert auf der von OLIVER und PHARR im Jahre 1992 eingeführten und auch unter diesem Namen bekannt gewordenen OLIVER-PHARR-Methode [17], die in 2.1.1 behandelt wird. Der *Kugелеindrucksversuch* ist prinzipiell zur Charakterisierung des elastischen sowie des inelastischen Deformationsverhaltens geeignet. In dieser Arbeit wurden beide Ansätze weiterverfolgt, wobei die Betrachtungen auf das elastische Deformationsverhalten sowie den Beginn der plastischen Deformation beschränkt waren. Die Auswertung der *rein elastischen* Deformation gründet auf der Arbeit von HERTZ (1881) und seiner analytischen Lösung des elastischen Kontakts zweier sich berührender konvexer Körper sowie den weiteren theoretischen Arbeiten von HANSON (1993) und SCHWARZER (1998) zur Nutzbarmachung dessen und werden zusammen mit der Ermittlung von E und Y in den Kap. 2.1.2 / 2.2 erläutert. Zuvor seien noch einige Annahmen eingeführt, die für die Gültigkeit der verwendeten Theorien erfüllt sein müssen: Das Material ist isotrop⁴ und homogen; Zeitabhängigkeiten des Deformationsverhaltens und elastische Effekte höherer Ordnung spielen keine Rolle (*lineare Elastizitätstheorie*). Ebenso findet keine Reibung zwischen Indenter und Probe statt.

⁴ Bei polykristallinen Materialien und Metallen ist die Annahme eines isotropen Materialverhaltens in der Regel gut erfüllt, da aufgrund der Mehrachsigkeit des Spannungszustandes und der typischen Größenverhältnisse beim Eindrucksversuch über mehrere Kristallite bzw. Körner gemittelt wird. Selbst bei kristallinen Materialien gilt diese Annahme, da aufgrund der Mehrachsigkeit des Spannungszustandes immer eine Mittelung über die verschiedenen kristallographischen Orientierungen stattfindet.

2.1.1 Ermittlung von H und E nach der Methode von OLIVER und PHARR (O&P)

Bei den elastisch-plastischen Eindrücken der Härtemessung setzt man die bei der Maximallast erreichte Eindringtiefe als Summe aus elastischer und plastischer Deformation der Probenoberfläche an. Die dabei auftretenden Beziehungen sind in **Abb. 2** leicht ablesbar: Bei Erreichen der Maximallast P_{\max} wurde die Probenoberfläche um eine Strecke h_{\max} (entlang der Indenterachse) deformiert und der Indenter steht bis zu einer Tiefe h_c (bezeichnet als Kontakttiefe) im direkten Kontakt mit der Probe. Der radiale Abstand zwischen der Indenterachse und dem Kontaktrand wird als Kontaktradius a bezeichnet. Die Tiefe h_a , in der der Kontaktrand liegt, ergibt sich somit als Differenz von h_{\max} und h_c . Vom Punkt der Maximallast beginnend erfolgt während der Entlastung eine elastische Entspannung mit einer Rückfederung der Probenoberfläche bis zu einer Tiefe h_e . Nach erfolgter vollständiger Entlastung ist eine zurückbleibende Eindringtiefe oder auch Resteindringtiefe h_f zu beobachten. Die maximale Eindringtiefe ergibt sich somit als Summe von h_e und h_f .

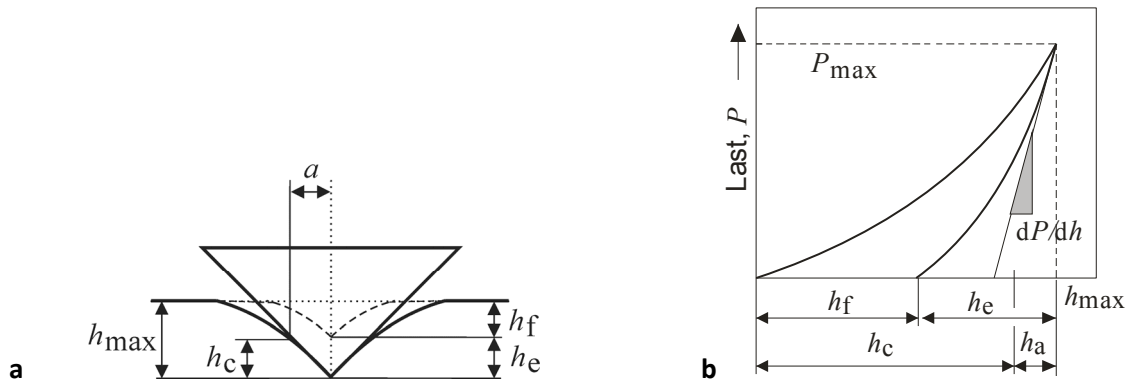


Abbildung 2. Schematische Darstellung der Verhältnisse beim BERKOVICH-Eindruck in **a** und zugehörige Last-Tiefen-Kurve in **b**

Die bei der Entlastung des Probenmaterials beobachtete Rückfederung elastischer Natur bildet die Schlüsselrolle der O&P-Methode. Diese elastische Entspannung erlaubt einerseits die Einführung einer Kontaktsteifigkeit S auf Grundlage eines elastischen Kontakts des Indenters mit der Probe als auch die Ermittlung der Kontaktfläche im Punkt der Maximallast. Als Kontaktsteifigkeit für den rotationssymmetrischen Indenter ergibt sich folgende Gleichung:

$$S = dP/dh = 2E^*a = 2E^*\sqrt{A/\pi} \quad (1)$$

(E^* – reduzierte E-Modul, A – Kontaktfläche, a – Kontaktradius). Der reduzierte E-Modul E^* ist aus den elastischen Kenngrößen des Indenter- und Probenmaterials folgendermaßen definiert: $1/E^* = (1-\nu_I^2)/E_I + (1-\nu_P^2)/E_P$. **Gleichung (1)** gilt für jeden rotationssymmetrischen Indenter wie z. B. Kugel, Zylinder oder auch Kegel, wobei Letzterer als äquivalenter Ersatzindenter für die Beschreibung der dreiseitigen BERKOVICH-Geometrie verwendet wird [28].

Für die als *rein elastisch* zu beschreibende Entlastungskurve wird ein allgemeiner geeigneter formaler Last-Tiefen-Zusammenhang mit

$$P = \alpha (h - h_f)^m \quad (2)$$

gewählt. Dabei sind α und m Materialkonstanten, die für den jeweiligen Kontakt charakteristisch und durch eine iterative Anpassung zu ermitteln sind. Die Größe m wird auch als Entlastungsexponent bezeichnet. Durch Differentiation von **Gleichung (2)** mit dP/dh erhält man leichten Zugang zur Kontaktsteifigkeit S der Probe für die Lasten während der Entlastung – siehe **Gl. (1)**. Die Oberflächendeformation am Kontaktflächenrand lässt sich SNEDDON zufolge weitestgehend unabhängig von der Indentergeometrie durch $h_a = \varepsilon \times P/S$ darstellen [29]. Somit lässt sich die Kontakttiefe folgendermaßen schreiben

$$h_c = h_{\max} - h_a = h_{\max} - \varepsilon P_{\max} / S_{\max}, \quad (3)$$

wobei der Faktor ε von der wirkenden Indenterform abhängt. Folglich kann jetzt mit der experimentell zugänglichen Kontaktsteifigkeit im Punkt der Maximallast die Kontakttiefe berechnet werden, mit der über die Geometrie des Indenters die Kontaktfläche A folgt und somit die Härte und der E^* -Modul ermittelt werden können:

$$H = P_{\max} / A \text{ und } E^* = \pi^{1/2} S / (2\beta A^{1/2}). \quad (4) \text{ und } (5)$$

Der Faktor β wurde als Korrektur eingeführt, um die Abweichung der im Experiment tatsächlich verwendeten dreiseitigen Pyramide von der in der Auswertung zugrunde liegenden Rotationssymmetrie zu beschreiben (z. B. [12]). Rechnungen zeigten aber, dass diese Korrektur im Bereich weniger Prozent liegt und im Vergleich zum Messfehler vernachlässigbar ist [30].

Aus dem obigen Ansatz geht hervor, dass dieser bei der elastischen Entspannung während der Entlastung nur die normale Verschiebung (parallel zur Eindringachse) des Kontaktrandes beinhaltet. Es tritt aber ebenso eine laterale Verschiebung u des Kontaktrandes auf, die zu berücksichtigen ist. Zur vertieften Diskussion dieses Problems sowie dessen Konsequenzen siehe die Arbeit von CHUDOKA *et al.* [30]. Diese laterale Verschiebung ist stark vom Deformationsverhalten des Materials während des Eindrucks in der Gestalt des Verhältnisses H/E abhängig und kann mit folgender Gleichung in die Auswertung implementiert werden:

$$u/a = [1(1 - 2\nu)(1 + \nu)/2] \times H/E \times \cos(\alpha_r). \quad (6)$$

Die Größe α_r repräsentiert dabei einen Korrekturwinkel, der gewährleistet, dass die radiale elastische Deformation auf die nach der plastischen Deformation nicht mehr flache Oberfläche, sondern gekrümmte Oberfläche des Eindrucks übertragen wird. Die für BERKOVICH-Indenter maximal auftretende Korrektur beträgt ~6% und wird nur bei Materialien mit großem H/E (spröde Materialien) erreicht. Bei Materialien mit kleinem H/E – wie den Metallen – liegt diese Korrektur näherungsweise bei ~0%.

Der in **Gl. (3)** von der wirkenden Indenterform abhängige Faktor ε lässt sich aus dem Entlastungsexponenten m der (elastischen) Last-Tiefen-Beziehung berechnen (siehe z. B. [23]). Somit kann über die Anpassung der Entlastungskurve und die Ermittlung des Exponenten m , die bei der Entlastung tatsächlich wirkende Indentergeometrie in Form des ε -Faktors berücksichtigt werden. Notwendig wurde dieses, da der Exponent m – indirekt damit auch ε – nicht nur durch die reale Indentergeometrie festgelegt ist, sondern ebenso vom Probenmaterial mit

dessen Rückfederverhalten abhängt und damit variabel ist [23]. Für eine weiterführende Diskussion dieser Tatsache sei auf Kap. 2.3 verwiesen.

Grenze für die Anwendbarkeit der OLIVER-PHARR-Methode

Für die Anwendung der O&P-Methode gilt zu beachten, dass diese Methode bei Materialien, die nach der Entlastung außerhalb der Kontaktflächenberandung eine bleibende Oberflächen-deformation aufweisen, versagt. Bei duktilen Materialien beobachtet man eine solche Materialaufwölbung am Kontaktrand (sog. *Pile-Up*). Die Nichtberücksichtigung dessen führt FEM-Rechnungen von PHARR und BOLSHAKOV zufolge bei diesen Materialien dazu, dass die tatsächliche Kontaktfläche die Kontaktfläche nach O&P um mehr als 50% übersteigen kann [31]. Hingegen haben Untersuchungen gezeigt, dass der *Pile-Up*-Effekt bei spröden Materialien und Materialien mit Verfestigung (*Work-Hardening*) eher vernachlässigbar ist [32].

2.1.2 Kugeleindrucksversuch für E und ν

Klassische HERTZsche Theorie für den homogenen elastischen Halbraum

Die in dieser Arbeit verwendete vollständig analytische Lösung für den Kontakt zweier sich berührender elastisch deformierter Körper – hier für den Kontakt Kugel/flacher Halbraum – geht auf HANSON zurück [33], der aufbauend auf den Erkenntnissen von FABRIKANT [34] die kompletten dreidimensionalen elastischen Felder für Spannung, Dehnung und Verschiebung für folgende Normaldruckverteilung angibt:

$$\begin{aligned}\sigma_{zz}(r, z=0) &\propto (a^2 - r^2)^{1/2}, \quad \forall r \leq a \text{ und} \\ \sigma_{zz}(r, z=0) &= 0, \quad \forall r > a.\end{aligned}\tag{7}$$

Die zugehörige Kontaktgleichung lautet analog derjenigen von HERTZ (siehe z. B. [20,21])

$$w_I(r) + w_P(r) = h - z(r) = h - r^2 / (2R), \quad \forall r \leq a,\tag{8}$$

wobei R dem Kugelradius des Indenters und $w(r)$ der Deformation des Indenters bzw. der Probe entsprechen. Die Größen h und $z(r)$ sind die Annäherung beider Kontaktpartner beim Eindruck bzw. die Form des Indenters – hier in Form der Näherung eines Paraboloids mit $\propto r^2/2R$ für die Kugel. Als Eingangsparameter zur Lösung des Kontaktproblems sind die Materialparameter E-Modul und Querkontraktionszahl für Probe und Indenter (E_P , E_I , ν_P , ν_I) sowie Last P und Kugelradius R zu kennen. Für den Kontakt solch eines Kugelindenters mit einer Probe (homogener elastischer Halbraum) ergeben sich folgende Gleichungen (auch als HERTZsche Kontaktgleichungen bezeichnet):

$$P = (4/3) \times E^* R^{1/2} h^{3/2} \text{ und}\tag{9}$$

$$a^3 = (3/4) \times P \times R / E^*,\tag{10}$$

wobei die Bedingung $a \ll R$ erfüllt sein muss und E^* wieder der reduzierte E-Modul für Probe/Indenter ist. Dieser Last-Tiefen-Zusammenhang kann direkt zur Auswertung von Einzelmessungen *rein elastischer* Natur verwendet werden und liefert bei Bekanntsein des Kugelradius R und der Parameter E_I , ν_I , ν_P den unbekannten E-Modul der Probe E_P .

Spannungszustand im homogenen Halbraum bei HERTZscher Belastung

Aufgrund der Kenntnis der kompletten elastischen Spannungsfelder in der Probe ist es somit denkbar, dass man die Probe hinsichtlich des Vorhandenseins kritischer Spannungszustände untersucht, wie z. B. der Vergleich der beim Eindruck erzielten elastischen Scherspannung zu dem Wert einer maximal vom Material zu ertragenden Scherspannung. Die Überschreitung dieser würde dann zum Einsetzen der plastischen Deformation in der Probe führen. Wenn genau derjenige Punkt bzw. diejenige Belastung detektiert würde, bei der gerade die plastische Deformation in der Probe einsetzt, liefert eine geeignete Analyse des Spannungszustandes für diese kritische Belastung die Fließgrenze des Materials.⁵

Betrachtet wird das Versagen durch einsetzende plastische Deformation bzw. der Übergang vom linearelastischen zu idealplastischen Deformationsverhalten eines Mediums: Der Übergang von der elastischen Deformation zum plastischen Fließen erfolgt an der Fließfläche im 6-dimensionalen Spannungsraum (σ_{xx} , σ_{yy} , σ_{zz} , τ_{xy} , τ_{yz} , τ_{zx}) und ist für isotrope Medien vollständig durch die Fließgrenze Y des einachsigen Zugversuchs bestimmt. Die aus Anwendung der Gestaltänderungsenergiehypothese gefundene Fließfunktion lautet nach VON MISES [10]:

$$2\sigma_{vM, krit}^2 = (\sigma_{xx} - \sigma_{yy})^2 + (\sigma_{yy} - \sigma_{zz})^2 + (\sigma_{zz} - \sigma_{xx})^2 + 6(\tau_{xy}^2 + \tau_{yz}^2 + \tau_{zx}^2) \quad (11)$$

(σ_{xx} , σ_{yy} , σ_{zz} , τ_{xy} , τ_{yz} und τ_{zx} – Normal-/Scherspannungen im kartesischen Koordinatensystem).

Berechnet man die Feldverteilung der VON-MISES-Vergleichspannung im Probenvolumen (kurz: v-M-Sp) für den Kugeleindruck, ist deren räumliches Maximum (kurz: Max-v-M-Sp) nur gleich der Fließgrenze des Materials, wenn gerade plastische Deformation einsetzt, d. h. die Fließbedingung $(\sigma_{vM,krit} - Y) = 0$ damit erfüllt ist. Dieser Spannungszustand wird neben der Last P_{krit} (bezeichnet als *kritische Last für das Einsetzen der plastischen Deformation*) durch den Indenterradius und die elastischen Materialeigenschaften beschrieben. Ist die *kritische Last* detektiert, liefert die Berechnung des elastischen v-M-Sp-Feldes für diese Last mit seinem räumlichen Maximum die Fließgrenze des Materials.

Neben der Analyse der elastischen Spannungsfelder im Hinblick auf das Einsetzen plastischen Fließens beim Eindrucksversuch ist ebenso eine Auswertung der Normalspannungen hinsichtlich des hydrostatischen Drucks⁶ unter dem Indenter denkbar. So ein Erreichen eines für ein Material *kritischen hydrostatischen Drucks* spielt u. a. bei Silizium eine Rolle, das bei jenem Druck seine Kristallstruktur ändert (siehe Kap. 7.1). Diese Phasentransformation äußert sich in einer Unstetigkeit in der Belastungskurve mit diskontinuierlichem, sprunghaftem Ansteigen der Eindringtiefe (sog. *Pop-In*). Analog der Vorgehensweise oben kann in diesem Fall der hydrostatische Spannungszustand ausgewertet werden. Solch eine Betrachtung ist in dieser Arbeit relevant, da Silizium als Substrat- und Massivmaterial benutzt wurde.

⁵ Diese Vorgehensweise wäre natürlich auch für andere Versagensmechanismen, die an bestimmte Normal- oder Scherspannungszustände bzw. Kombinationen derer geknüpft sind, denkbar.

⁶ Der hydrostatische Druck lässt sich als ein Drittel der 1. Invariante des Spannungstensors ausdrücken, d. h., $\sigma_h = (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})/3$.

2.2 Besonderheiten bei der Messung dünner Schichten

Verallgemeinerung der HERTZschen Theorie für geschichtete Halbräume (ILM)

In der Dissertation von SCHWARZER [21] gelang es ihm auf analytischem Weg die klassische HERTZsche Theorie zum *Kugeleindrucksversuch* auf geschichtete Halbräume zu erweitern bzw. zu verallgemeinern. Dieser Schritt umfasste die analytische Lösung des Kontaktproblems bei HERTZscher Belastung im linearelastischen Bereich für mehrere Schichten, die in der einfach handhabbaren Software ELASTICA® [35] implementiert ist.

Die grundlegende Idee für die Verallgemeinerung auf geschichtete Halbräume besteht darin, dass die *Methode der Spiegelladungen* aus der *Elektrostatik* auf den mechanischen Kontakt unter der Verwendung von Erkenntnissen der *Potentialtheorie* übertragen wird. Aufgrund dieses Prinzips wird diese Methode auch als Bildkontaktmethode (*image load method*, ILM) bezeichnet. Auf eine detaillierte mathematische Abhandlung dieser wurde hier verzichtet und es wird auf die entsprechende o. g. Literatur verwiesen.

Zusammenfassend gilt, dass diese Methode die kompletten dreidimensionalen elastischen Felder (Spannung, Deformation und Dehnung) bei HERTZscher Belastung sowohl für die einzelne Schicht als auch für das Substrat liefert. Die Berechnungen setzen die Kenntnis der in sich homogen und isotrop betrachteten Schicht-, Substrat- und Indentermaterialien mit E_I , ν_I , E_{Subs} , ν_{Subs} , E_{Film} , ν_{Film} sowie den Indenterradius R und die Schichtdicke t_f voraus. Ist der E-Modul der Schicht nicht bekannt, kann dieser als freier Parameter in dem Modell ermittelt werden. Dafür wird die theoretisch berechnete Last-Tiefen-Kurve an die experimentellen Daten über eine Iterationsroutine angepasst. Die Quantifizierung der Messunsicherheit für den so bestimmten E-Modul der Schicht erfolgt anhand einer mittleren Abweichung (in nm) zwischen theoretischer und experimenteller Kurve.

Der experimentelle Zugang zur Fließgrenze homogener Materialien aus dem *elastischen Kugeleindrucksversuch* wurde bereits in Kapitel 2.1.2 beschrieben und gründet auf der genauen Kenntnis des durch den Indenter im Material produzierten Spannungsfeldes. Durch die Verfügbarkeit der Lösung für den geschichteten Fall ist die prinzipielle Bestimmbarkeit der Fließgrenze ebenso auch für dünne Schichten gegeben. Hierfür wäre das elastische Feld im gesamten geschichteten Halbraum zur experimentell ermittelten *kritischen Last* P_{krit} (Einsetzen plastischer Deformation) zu berechnen. Die entsprechende Feldverteilung der v-M-Sp erhält man wieder über **Gl. (11)** – siehe oben. Die anschließende Analyse des Spannungsfeldes beinhaltet im Wesentlichen eine Extremwertanalyse. Gesucht wird dabei die in den Bereichen Substrat und Schicht jeweils maximal erreichte v-M-Sp. Wird in einem weiteren Schritt festgestellt, dass das für die *kritische Last* ermittelte Maximum der v-M-Sp *in der Schicht* einen kritischen Wert erreicht hat und das Substrat nicht plastifizierte ($\text{Max-v-M-Sp} < \text{Fließgrenze des Substrats}$), ist die *kritische v-M-Sp* innerhalb der Schicht ein Maß für die Fließgrenze des Schichtmaterials.

Anhand der eben gemachten Ausführungen wird klar, dass der *elastische Kugeleindrucksversuch* und dessen Auswertung mithilfe der „SCHWARZERSchen Theorie“ ein geeignetes Verfahren zur Charakterisierung von Dünnschichtmaterialien hinsichtlich des E-Moduls sowie der Fließgrenze darstellt. In zahlreichen Arbeiten wurde dieses für beide Kenngrößen verifiziert [14-16,36]. Hingegen ist die Verwendung der unter 2.1.1 eingeführten O&P-Methode für die Ermittlung des E-Moduls dünner Schichten nur sehr begrenzt möglich.

Grenzen der OLIVER-PHARR-Methode bei der Untersuchung geschichteter Materialien

Die Grenzen der O&P-Methode hinsichtlich der Verwendung für die Charakterisierung geschichteter Materialien sind grundsätzlicher Natur: Die Beschreibung der Entlastungskurve erfolgt durch Theorien, die nur für homogene Materialien (homogener Halbraum) entwickelt wurden. Unter bestimmten Bedingungen lassen sich dennoch Eigenschaften des Schichtmaterials bestimmen. Nach der Regel von BÜCKLE sollte zur Bestimmung einer substratunabhängigen Schichthärte die Eindringtiefe nicht mehr als 10% der Schichtdicke betragen, wie dies auch in vielen Arbeiten verifiziert worden ist (siehe z. B. [12]). Diese Regel kann sogar unter gewissen Umständen bei einer Eindringtiefe von ca. 50% der Schichtdicke noch zuverlässige Ergebnisse liefern [37,38]. Etwas Derartiges für die Ermittlung des E-Moduls der Schicht angeben zu wollen scheitert allerdings an der grundsätzlichen Problematik, dass das elastische Feld im Vergleich zur plastischen Zone (für Härtemessung) quasi unbegrenzt ist und damit die elastische Schichtdeformation nie ganz vom Substrat entkoppelt betrachtet werden kann. FEM-Untersuchungen von SAKAI *et al.* [38] zeigen dieses sehr deutlich. Nichtsdestotrotz gibt es empirische oder auch störungstheoretische Ansätze (s. Kap. 6.2), die für eine gegebene Schicht die Abhängigkeit des durch O&P bestimmten E-Moduls von dem Verhältnis Kontaktradius zu Schichtdicke (bzw. Eindringtiefe zu Schichtdicke) beschreiben. Die Auswertung des gefundenen Zusammenhangs mittels Extrapolation zu einer Eindringtiefe von null sollte dann den tatsächlichen E-Modul der Schicht liefern, was aber nur in sehr wenigen Fällen überhaupt ein zuverlässiges Ergebnis liefert [12].

2.3 Konzept des effektiven Indenters

Einführung durch PHARR

Das *Konzept des effektiven Indenters* von PHARR [23] befasst sich mit der Form der Entlastungskurve für einen Härteeindruck. Die Entspannung des Materials bei der Entlastung wird lt. O&P-Methode als *rein elastisch* angenommen und die Entlastungskurve mit dem Potenzgesetz $P = \alpha (h - h_f)^m$ – vgl. **Gl. (2)** – angepasst. Die Exponenten m wären für den *rein elastischen* Kontakt mit einem flachen Halbraum nur von der Geometrie des Indenters abhängig und die elastizitätstheoretische Behandlung dafür mit $P \propto h^m$ würde z. B. Werte mit $m = 1$ (flacher Stempel), 1,5 (sphärischer Eindringkörper – Kugel) und 2 (Kegel) liefern [10]. Passt man nun die Entlastungskurve an und ermittelt den zugehörigen Exponenten m , so kann man auf die bei der Entlastung wirkende Indenterform schließen. Während anfangs Experimente

von LOUBET *et al.* [39] und DOERNER und NIX [40] die Anpassung der Entlastungskurve mit einem flachen Stempel ($m = 1$) befürworteten, gelang OLIVER *et al.* der Nachweis, dass die Messkurve bei pyramidenförmigen Indentern (bzw. deren äquivalente Kegel) im Allgemeinen für „hochelastische“ (spröde) bis idealplastische (duktile) Materialien nichtlinear ist und mit Exponenten im Bereich von 1,2–1,6 beschrieben werden kann [17]. Somit wurde nicht der Wert von $m = 2$ beobachtet, wie man ihn für den elastischen Kontakt des äquivalenten Kegels mit einem flachen Halbraum bei der Entlastung bzw. ab Maximallast beginnend von einem Kegel im Kontakt mit seiner zuvor plastisch deformierten Oberfläche des Resteindrucks erwarten würde. Wie bereits in Kap. 2.1.1 erwähnt wurde, muss eine Berücksichtigung dieser Tatsache in Form eines variablen ε -Faktors bei Verwendung der O&P-Methode erfolgen.

Diese Diskrepanz führte zur Einführung der Idee des *Konzepts des effektiven Indenters* durch PHARR *et al.* [23] und ist schematisch in **Abbildung 3** zusammengefasst. Dieses o. g. Verhalten ist nur zu verstehen, wenn sich die im Kontakt mit dem Indenter befundene Fläche der Probe nach der Entlastung nach oben hin krümmt und nicht als Gegenstück parallel zum kegelförmigen Indenter gerade bleibt, wie es in **Abb. 3 (links)** dargestellt ist. Aus dem Abstand $u(r)$ zwischen dem realen kegelförmigen Indenter und der deformierten Oberfläche des Härteeindrucks – betrachtet im Punkt des letztmöglichen Kontakts bei $r = 0$ – ergibt sich die Form des *effektiven Indenters*: Für jeden Koordinatenwert r hat dieser denselben Abstand $u(r)$ zum flachen elastischen Halbraum wie der reale Indenter zur deformierten Oberfläche. Diese so gefundene geometrische Form des *effektiven Indenters* unterscheidet sich i. d. Regel von der des realen Indenters.

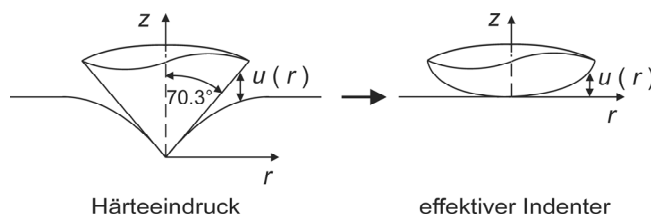


Abbildung 3. Schematische Darstellung des *Konzepts des effektiven Indenters* nach PHARR 2002 [23]

Infolge der Definition des *effektiven Indenters* erzeugt dieser (bei elastischer Deformation) dieselbe Last-Tiefen-Kurve, wie sie der reale Indenter bei der Entlastung des Härteeindrucks liefert. Damit beschreiben beide Kontaktsituationen denjenigen Teil des Eindrucksexperiments, bei dem nach Erreichen der Maximallast der Indenter wieder entlastet wird. Die bei der Entlastung auftretende Deformation – die überwiegend elastische Entspannung des Materials – ist reversibel und kann bei erneutem Wiederbelasten des Eindrucks rückgängig gemacht werden. Die dabei stattfindende elastische Wechselwirkung des realen Indenters mit dem (vordeformierten) Härteeindruck kann mithilfe des Gedankenexperiments durch den imaginären *effektiv geformten Indenter* ersetzt werden, der in einen flachen elastischen Halbraum eindringt. Damit beschreibt dieses Gedankenexperiment das elastische Wiedereindringen des realen Indenters in den vordeformierten Härteeindruck, welches sich nach der erfolgten Ent-

lastung des Eindrucks entlang der Entlastungskurve allerdings in entgegengesetzter Richtung ergeben würde.

Da der *effektive Indenter* aus der elastischen Entspannung während der Entlastung gewonnen wird, handelt es sich um eine elastische (Normal-)Kontaktdruckverteilung, die wiederum in der Probe ein elastisches Spannungsfeld hervorruft. Mit diesem Konzept kann also der elastische Anteil an der Deformation während der Entlastung separiert werden.

In der Arbeit von PHARR *et al.* ist die Form des *effektiven Indenters* mit der Form der Entlastungskurve in der Gestalt verbunden, dass der Exponent n für den von ihm gewählten Ansatz der Indenterform

$$z = u(r) \cong B \cdot r^n \quad (12)$$

über $m = 1 + 1/n$ mit dem Entlastungsexponenten m verknüpft ist [23]. Somit kann aus der Form der Entlastungskurve die Form des *effektiven Indenters* ermittelt werden und erlaubt ebenso die wirkende Kontaktdruckverteilung infolge des *effektiven Indenters* zu ermitteln. Für die weitere Beschreibung seiner Form wird sich der Einfachheit halber in dieser Arbeit immer auf den Entlastungsexponenten m bezogen, dem wiederum der eigentliche Exponent n zugeordnet werden müsste.

Nutzbarmachung durch Erweiterten-HERTZschen-Ansatz (EHA)

Für diesen von PHARR gewählten Ansatz der Indenterform mit $z(r)$ – vgl. **Gl. (12)** – konnte bisher keine komplette Lösung für das elastische Feld im Probenvolumen gefunden werden. Genau um dieses Problem zu lösen, wurde dabei von SCHWARZER [24] die Kontaktgleichung in der Hinsicht erweitert, so dass mehrere Paraboloiden *gerader Ordnung* superponiert werden können. Entgegen dem einen Paraboloid ($\propto r^2/2R$) wie bei HERTZ (vgl. Kap. 2.1.2), entwickelte er für die allgemeine Kontaktgleichung mit

$$w_I(r) + w_P(r) = h - r^2/d_0 - r^4/d_2 - r^6/d_4 - r^8/d_6 - \dots, \quad \forall r \leq a \quad (13)$$

eine Lösung im Fall einer Superposition von Kontaktdruckverteilungen der Form

$$\sigma_{zz}(r, z=0) \propto \sum_{n=0}^N c_n r^n (a^2 - r^2)^{1/2}, \quad \forall r \leq a \quad \text{und} \quad (14)$$

$$\sigma_{zz}(r, z=0) = 0, \quad \forall r > a.$$

Die Parameter d_i sind zunächst frei anpassbare Geometrieparameter und ermöglichen damit eine variable Beschreibung der Indenterform $z(r)$, solange diese rotationssymmetrisch und glatt ist. Aufgrund dieser Erweiterung gegenüber HERTZ wird dieser Ansatz auch als Erweiterter HERTZscher Ansatz (kurz: EHA) bezeichnet.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit beschränkt sich der Ansatz für den *effektiven Indenter* auf die ersten vier Ordnungen mit $i = 0; 2; 4; 6$. Für die Form des *effektiven Indenters* folgt dann:

$$z(r) = u(r) \cong r^2/d_0 + r^4/d_2 + r^6/d_4 + r^8/d_6. \quad (15)$$

Im Anschluss dienen die daraus berechneten c_n -Koeffizienten der Berechnung des vollständigen elastischen Feldes der resultierenden Kontaktdruckverteilung lt. **Gl. (14)**; für die genaue Prozedur siehe [24]. Die von SCHWARZER gelieferten Lösungen umfassen die dreidimensionalen Spannungs-, Dehnungs- und Deformationsfelder im Probenvolumen bei Belastung mit dem *effektiven Indenter*.

Der EHA erlaubt es auch mit der ILM [21] – siehe Kap. 2.2 – kombiniert zu werden, so dass prinzipiell die elastischen Felder infolge des *effektiven Indenters* auch für geschichtete Halbräume berechnet werden können. So müssen für diese Berechnung im geschichteten Fall neben den elastischen Eigenschaften des Substrats auch die elastischen Eigenschaften der Schicht sowie deren Dicke bekannt sein. Im Ergebnis ermöglicht dieses das *Konzept des effektiven Indenters* mit dessen Nutzbarmachung in Form von EHA und ILM (kurz: EHA-Konzept) ebenso für dünne Schichten anzuwenden.

Die gesamte Lösung für den EHA einschließlich des ILM ist in dem Softwarepaket FILMDOCTOR® [41] implementiert. Hier an dieser Stelle sei noch vermerkt, dass die mögliche Superposition von Druckverteilungen mithilfe des EHA es jetzt auch erlaubt Abweichungen von der HERTZschen Druckverteilung infolge des Substrateinflusses zu berücksichtigen [25]. Dieses ist z. B. für den elastischen Kontakt einer Kugel mit einem geschichteten Halbraum relevant, für den ein großer Unterschied in den elastischen Eigenschaften zwischen Schicht und Substrat besteht.

2.4 Vorgehensweise bei der E und γ -Bestimmung mittels des EHA-Konzepts

Im Folgenden wird darauf eingegangen, wie das EHA-Konzept zur Analyse von Last-Tiefen-Kurven verwendet werden kann. Dieses betrifft einerseits die Ermittlung der Fließgrenze für Massivmaterialien sowie andererseits die Ermittlung der Fließgrenze und des E-Moduls dünner Schichten. Die Bestimmung des E-Moduls von Massivmaterialien im Rahmen des EHA-Konzepts ist praktisch identisch mit der O&P-Methode und wird daher nicht separat behandelt. Durch die Definition des *effektiven Indenters* ist dieses Feld gleich dem Feld, welches der reale Indenter beim elastischen Wiedereindringen in den (vordeformierten) Härteeindruck erzeugen würde. Selbiges trifft ebenso für die sich bei der auftretenden elastischen Wechselwirkung einstellende Kontaktdruckverteilung zu. Infolgedessen erlaubt dieser Ansatz das Material während der Entlastung auf dessen elastisches Verhalten sowie auf kritische elastische Spannungszustände hin zu untersuchen, die ihrerseits eventuell zum Einsetzen der plastischen Deformation führen könnten.

2.4.1 Fließgrenze für Massivmaterialien

Um mithilfe dieses Konzepts die Fließgrenze zu ermitteln, wird auch hier auf die VON-MISES-Vergleichsspannung zurückgegriffen – siehe Kap. 2.1.2. Im Falle einer *rein elastischen* Deformation ist das berechnete Max-v-M-Sp kleiner als die Fließgrenze des Materials. Nur für

den Moment, in dem plastisches Fließen einsetzt, stimmt das Max-v-M-Sp mit der Fließgrenze überein. Dieses war beim *Kugeleindruck* genau so, als der Kugelindenter allmählich bis zum Erreichen der *kritischen Last* in die Probe gedrückt und zur Ermittlung der Fließgrenze verwendet wurde.

Ähnliches wird beim *effektiven Indenter* angesetzt: Das elastische Wiedereindringen des realen Indenters entspricht der Bewegung des Indenters entlang der Entlastungskurve in entgegengesetzter Richtung, d. h. in Richtung der Maximallast (kurz: MaxLast). Genau dieses elastische Wiedereindringen ist im Grunde analog zu der Vorgehensweise beim *Kugeleindrucksversuch* und wird bis zum Punkt der MaxLast berechnet. An diesem Punkt, von dem aus die Entlastung beginnt, hat bis zuletzt plastisches Fließen stattgefunden; ebenso würde eine weitere infinitesimale Erhöhung der Kraft sofort zum Wiedereinsetzen der plastischen Deformation führen und der Last-Tiefen-Zusammenhang würde wieder dem ursprünglichen Belastungszweig folgen.

Das an diesem Punkt durch den *effektiven Indenter* im flachen Halbraum hervorgerufene elastische Spannungsfeld ist immer noch dem elastischen Spannungsfeld des realen Indenters gleich, der in den (vordeformierten) Härteeindruck wiedereingedrungen ist. Somit ist das elastische Feld des realen Indenters für den Zustand, bei dem plastisches Fließen stattgefunden hat, über das Feld des *effektiven Indenters* zugänglich. Berechnet man für diesen Zustand (MaxLast) die wirkende (elastische) v-M-Sp-Verteilung infolge des *effektiven Indenters*, so ist deren räumliches Maximum gleich der Fließgrenze des Materials oder zumindest ein Maß für diese.

Durch die Arbeit von SCHWARZER in 2004 [24] hatte sich gezeigt, wie bereits in der Einleitung erwähnt, dass die mit dem EHA-Konzept an Entlastungskurven von BERKOVICH-Eindrücken bestimmte Fließgrenze teilweise eine sehr gute Übereinstimmung zur Fließgrenze der untersuchten Materialien zeigte. Dies war zunächst überraschend, allerdings anhand der oben genannten, *ad hoc* gebildeten Hypothese für die Wirkungsweise des EHA-Konzepts als durchaus plausibel verstanden worden. Indes wird hierbei bereits eine Grenze dieser Herangehensweise deutlich, nämlich, dass die Spannungen, die der *effektive Indenter* bei der Entlastung „spürt“ bzw. die durch diesen *effektiven Indenter* zugänglich sind, nur ein effektives elastisches Feld widerspiegeln. Wird das Kontaktregime während des Eindrucks nicht durch die durch den Indenter hervorgerufenen elastischen Spannungsfelder bestimmt und ist der Zustand im Punkt der Maximallast in erheblichem Maße durch den Einfluss von Restspannungen infolge der plastischen Deformation bestimmt, scheint dieses EHA-Konzept nicht mehr anwendbar zu sein. Dieses steht im Einklang mit der Beobachtung, dass die Materialien aus **Tabelle 1**, für die das EHA-Konzept anwendbar ist, ein relativ kleines Verhältnis von E/Y aufweisen. In der Tendenz würde dieses bewirken, dass der Anteil der elastischen Prozesse während des Eindrucks gegenüber dem Anteil der plastischen Deformation dominiert. Diese Bedingung wäre für Metalle mit E/Y von 100 oder größer nicht mehr erfüllt.

Die experimentelle Vorgehensweise umfasst dabei ein elastisch-plastisches Härteeindrucks-experiment z. B. mithilfe eines BERKOVICH-Indenters. Im Anschluss wird die Form der Entlastungskurve zur Ermittlung der Form des *effektiven Indenters* genutzt und für diesen die elastische v-M-Sp-Verteilung im Punkt der MaxLast berechnet. Auf die vorzunehmende Anpassung der Entlastungskurve wird in Kap. 3.2.2 näher eingegangen.

Kommentar: Die *durch den Indenter hervorgerufenen elastischen Spannungen* in der Probe werden im Weiteren kurz als *elastische Indenterspannungen* bezeichnet.

2.4.2 E-Modul und Fließgrenze für dünne Schichten

Im Folgenden wird die Vorgehensweise für die Anwendung auf dünne Schichten im Kontext mit der oben genannten Vorstellung von der Wirkungsweise vorgestellt. Ausgegangen wird von der elastischen Entspannung bei der Entlastung, die durch die Probensteifigkeit S – Gl. (1) – bestimmt wird. Aus der Probensteifigkeit S kann dann der E-Modul für den effektiven Halbraum (E^*) berechnet werden, der hier sowohl Schicht- als auch Substratinformation beinhaltet. Unter Verwendung dieses effektiven E-Moduls wird die Entlastungskurve hinsichtlich der Form des *effektiven Indenters* analysiert, womit die d_i -Parameter bestimmt sind. Für die Anpassung innerhalb dieses Schrittes wird die Probe als homogener Halbraum mit effektiven elastischen Eigenschaften betrachtet; die geschichtete Struktur wird hierfür nicht berücksichtigt. Wenn der E-Modul des Substrats und die Schichtdicke bekannt sind, kann in einem dritten Schritt mithilfe einer weiteren Anpassungsprozedur der E-Modul der Schicht ermittelt werden. Hierfür wird unter Beibehaltung der im zweiten Schritt gefundenen Form des *effektiven Indenters* (d_i -Parameter) der E-Modul der Schicht solange variiert, bis die bestmögliche Anpassung der experimentellen Messkurve (Entlastungskurve) an die theoretisch simulierte gefunden wurde. Wenn damit die elastischen Eigenschaften von Schicht und Substrat bekannt sind, kann für den *effektiven Indenter* die elastische v-M-Sp-Verteilung für jeden Punkt entlang der Entlastungskurve berechnet werden. Damit sollte die Berechnung dieses Spannungsfeldes für den Punkt der Maximallast wieder analog Kap. 2.4.1 die Fließgrenze des Materials liefern, insofern das plastische Fließen im Schichtvolumen stattgefunden hat.

2.4.3 Besonderheiten bei der Messung der Fließgrenze von Low- k -Materialien

Das bisher in 2.3 vorgestellte Konzept beruht darauf, dass die durch den Indenter hervorgerufenen elastischen Spannungen (kurz: *elastische Indenterspannungen*) während des Eindrucks dominieren und der Einfluss der Restspannungen infolge der plastischen Deformation gering ist. Nur unter diesen Annahmen kann man elastisch-plastische Kontaktsituationen – wie bei einem BERKOVICH-Eindruck – mittels des EHA-Konzepts bzgl. des E-Moduls und der Fließgrenze auswerten.

Für die Untersuchung von „weichen“ Materialien (geringes E und Y) wie den Low- k -Materialien wurde das EHA-Konzept in einer gesonderten Vorgehensweise angewendet. Um

plastische Deformation im Probenvolumen – allerdings in nur geringem Ausmaß – zu initiieren, sind für diese Messungen vorzugsweise Kugelindenter geeignet.

Die zunutze gemachte Idee ist, dass man Last-Tiefen-Kurven, die nicht mehr *rein elastischer* Natur sind und für die die MaxLast nur wenig über der *kritischen Last* (Einsetzen der plastischen Deformation) liegt, ausgewertet. Somit schließen diese Kurven nur eine kleine Fläche zwischen Be- und Entlastungskurve (geringer Anteil plastischer Deformation) ein und der wirkende Spannungszustand sollte näherungsweise noch gut mit einem elastischen Spannungsfeld modelliert werden können. Entspricht der wirkende Kugelradius bei Erreichen der *kritischen Last* gerade noch dem reellen Kugelradius, sollte sich der geringe Anteil der plastischen Deformation in der Last-Tiefen-Kurve für den Bereich kurz oberhalb der *kritischen Last* insofern widerspiegeln, als dass zur Beschreibung der Entlastungskurve ein abweichender effektiver und größerer Indenterradius nötig ist. Bei dieser Auswertung wird mittels des EHA-Konzepts letztlich ein geringfügig über der *kritischen Last* liegender Zustand ausgewertet, für den dann die Verwendung der elastischen Spannungsfelder infolge des *effektiven Indenters* ausreichend sein sollte, wie es in 2.4.1 ausgeführt wurde. Vorzugsweise scheinen für diese Vorgehensweise größere Indenterradien geeignet zu sein. In einer Arbeit von PUSCHMANN und SCHWARZER *et al.* [42] wurde anhand eben genannter Vorgehensweise beispielhaft die Fließgrenze einer porösen Schicht bestimmt. Diese dort untersuchte Probe erlaubte allerdings keine vergleichende Anwendung der LPU-Messung⁷ zur Ermittlung der Fließgrenze (2.1.2).

Weiter wurde durch Puschmann *et al.* gezeigt, dass selbst bei *Kugeleindrücken* der Anteil der plastischen Deformation zu hoch werden kann und das EHA-Konzept nicht mehr verwendet werden konnte. Insbesondere war dies zutreffend bei Indentern mit kleinen Kugelradien. Um diese Schwierigkeit zu überwinden, wurde in jener Arbeit von SCHWARZER vorgeschlagen, sich eine Extrapolation zunutze zu machen, die sog. *EHA-Extrapolationsmethode*. Die grundlegende Idee bestand darin, durch Variation der Maximallast den Anteil zwischen elastischer und plastischer Deformation beim Eindruck derart zu beeinflussen, dass eine Extrapolation in den Bereich der elastischen Deformation möglich wird. Es wird vorausgesetzt, dass die Form des *effektiven Indenters* mit einem effektiven Indenterradius R_i approximiert werden kann und die Abhängigkeit zwischen R_i und der Maximallast P_i mithilfe eines Potenzgesetzes

$$R_i = \text{const.} \times P_i^k \quad (16)$$

beschrieben werden kann (*const.* und k – Konstanten). Zuerst sind für eine Lastserie mit unterschiedlichen Maximallasten die effektiven Indenterradien zu bestimmen, dann werden die Konstanten *const.* und k ermittelt und schließlich wird **Gl. (16)** nach der *kritischen Last* P_0 aufgelöst, bei der der *effektive Indenter* gleich dem nominellen Indenter mit Kugelradius R_0 ist. Im Anschluss wird das elastische v-M-Sp-Feld für den nominellen Indenter (R_0) und die er-

⁷ LPU-Messung: zyklische Be- und Entlastungsexperimente mithilfe von Kugelindentern zur Ermittlung der Fließgrenze – siehe Kap. 3.1 oder 3.2.3 (engl. *cyclic loading-partial unloading*)

mittelte *kritische Last* P_0 berechnet. An diesem Punkt (Übergang elastisch-plastische Deformation) ist das räumliche Max-v-M-Sp gleich der Fließgrenze und die Situation bei diesem Experiment ist im Grunde mit derjenigen bei der LPU-Messung (Kap. 2.1.2) vergleichbar.

Zusammenfassend werden bei dieser Variante nur die *efflnd*-Formen mittels des EHA-Konzepts ermittelt, die für die Extrapolation zum Punkt des Einsetzens der plastischen Deformation genutzt werden. Die Auswertung des Spannungszustandes für diesen Punkt (*kritische Last*) und den nominellen Indenter erfolgt dann auf Grundlage der klassischen elastischen Lösung des Kontaktproblems für den Kugeleindruck in ein Schicht-Substrat-Verbund, wie in Kap. 2.1.2 und 2.2 ausgeführt (z. B. mit ELASTICA®). Die über diesen Weg ermittelte Fließgrenze weicht für die eine beispielhaft untersuchte poröse Schicht (PUSCHMANN, SCHWARZER *et al.* [42]) nur um 10% von derjenigen Fließgrenze bei Verwendung des größeren Radius (siehe oben) ab und unterstreicht damit die Plausibilität der Vorgehensweise.

2.5 Charakterisierung des Materialverhaltens beim Eindruck anhand von H/Y

Die Untersuchung des Verhältnisses Härte zu Fließgrenze H/Y hat schon seit vielen Jahrzehnten besonderes Augenmerk auf sich gezogen [43-45]: Einerseits charakterisiert dieses das beobachtete Materialverhalten beim Eindrucksversuch, andererseits ist dieses von praktischem Interesse für eine indirekte Ermittlung der Fließgrenze des Materials (über routinemäßige Härtemessung). Allgemein kann dieser Zusammenhang geschrieben werden mit

$$H = C \times Y. \quad (17)$$

Der *Constraint*-Faktor C spiegelt das charakteristische Verhalten des Materials beim Eindrucksversuch wider. Dieser Faktor wird für ein gewöhnliches elastisch-idealplastisches Material im Wesentlichen durch das Verhältnis des E-Moduls zur Fließgrenze sowie der Indenterform bestimmt. So ist für duktile Materialien (z. B. „weiche“ Metalle) $E/Y > 100$, für wenig duktile Materialien (z. B. „härtere“ Metalle) $E/Y \sim 20-100$ und „hochelastische“ Materialien wie Keramiken und Gläser $E/Y \sim 10-20$. Für die duktilen Materialien überwiegt während des Eindrucks die plastische Deformation und das durch den Indenter verdrängte Material wird umgelagert. Es entsteht eine Aufwölbung an der freien Oberfläche außerhalb der unmittelbaren Kontaktzone (*Pile-Up*). Die elastische Verspannung des den plastisch deformierten Bereich umgebenden Materials ist zwar praktisch vernachlässigbar. Dieses übt aber bzgl. des verdrängten Materials einen Zwang aus, was als *Constraint* bezeichnet wird. TABOR konnte für diese Materialien durch zahlreiche experimentelle Beobachtungen einen einfachen Zusammenhang mit

$$H = 2,8 \dots 3,0 \times Y \quad (18)$$

angeben, der unabhängig von E/Y ist (solange $E/Y > 100$) [43]. Dieser Zusammenhang konnte theoretisch im Rahmen von *Slip-Line-Field*-Modellen bestätigt werden, in denen die Umlagerung des beim Eindruck verdrängten Materials durch plastisches Fließen beschrieben wird (siehe z. B. JOHNSON [44]; oder **Abb. 18**, Kap. 4.2.3). Dieses Verhältnis ist ebenso plausibel, be-

trachtet man den Anteil des hydrostatischen Drucks im Spannungsfeld unter dem Indenter im Vgl. zum mittlerem Kontaktdruck p_m (bzw. H). Hier wurde gefunden, dass zwei Drittel des mittleren Kontaktdrucks hydrostatischen Druck ausmachen, der für das Einsetzen von plastischer Deformation keine Rolle spielt; ein Drittel hingegen verbleibt als Scherspannungsanteil, der zum Einsetzen plastischer Deformation führt ($1/3 \times p_m \cong Y$) [45].

Für die beiden verbleibenden Bereiche („hochelastisch“ bzw. wenig duktil) ist die Aufwölbung des verdrängten Materials im Wesentlichen unterdrückt; das plastisch deformierte Material bewegt sich in radialer Richtung vom Kontaktzentrum und die plastische Zone erreicht nicht mehr die freie Oberfläche. Für diese Materialien muss der Einfluss der elastisch verspannten Umgebung (= *Constraint*) auf die sich ausbreitende plastische Zone ebenso berücksichtigt werden. Hier wird ein Teil der Deformation während des Eindrucks durch die elastische Verspannung des die plastische Zone umgebenden Materials kompensiert, so dass der Zwang auf die plastische Zone geringer ist. In der Folge ergibt sich $H < 3 \times Y$. Die Beschreibung des *Constraint*-Effekts wurde dabei im Rahmen der *Expanding-Cavity*-Modelle für elastisch-idealplastische Körper vorgenommen. Ein dafür oft verwendeter Zusammenhang lautet nach JOHNSON [44] wie folgt

$$H/Y = 2/3 \times \{1 + \ln[1/3 \times (E/Y) \times \tan\beta]\} + 2/3. \quad (19)$$

Im Ergebnis ist H/Y für einen BERKOVICH-Indenter (β – Winkel Indenter-Oberfläche mit $19,7^\circ$) und eine Querkontraktionszahl von $\nu = 0,5$ nur von dem Verhältnis E/Y abhängig. Solch ein Beziehung beschreibt einerseits die beobachteten *Constraint*-Faktoren von 1,0–1,5, die bei kristallinen Materialien und Gläsern H/Y beobachtet wurden, sowie eine Annäherung desselben an 3 für steigende E/Y (TABOR-Relation). Es ist zu beachten, dass Y entweder für elastisch-idealplastische Materialien der Fließgrenze bei 0,2%-Dehnung bzw. bei Materialien mit Verfestigung der Fließspannung bei *repräsentativer Dehnung* des Eindrucks (z. B. BERKOVICH 8–20%)⁸ entsprechen würde [43]. Die *repräsentativen Dehnungen* sind der Vollständigkeit halber in **Tabelle 2** gegenüber gestellt (z. B. [10]): Liegt diese für den selbstähnlichen BERKOVICH-Indenter bzw. für dessen äquivalenten Kegel durch den Winkel β fest, ändert sich die *repräsentative Dehnung* beim *Kugeleindruck* linear mit dem Verhältnis aus Kontaktradius zu Indenterradius a/R . Dieses hat für den BERKOVICH-Eindruck die Konsequenz, dass bei fortschreitendem Eindringen die Dehnung konstant bleibt (*Selbstähnlichkeit*).

Tabelle 2. Übersicht zur repräsentativen Dehnung beim Eindrucksversuch

	BERKOVICH-Indenter (konischer Ersatzindenter)	Kugelindenter
Repräsentative Dehnung	$\varepsilon_R = 0,2 \tan(\beta) \sim 0,08$	$\varepsilon_R = 0,2 a/R$
Folge	selbstähnlich, konstante Dehnung von Beginn des Kontakts an	von null ansteigende Dehnung

⁸ Als repräsentative Dehnung für den BERKOVICH-Eindruck wurde von TABOR ein Wert von 8% angegeben [43]. Neuere Experimente liefern teilweise Werte von zu 20–30% [46].

3 EXPERIMENTELLE ANGABEN

3.1 Eindrucksgerät, verwendete Indenter, Messmodi und Korrektur von Fehlereinflüssen

Messgerät, Fehlereinflüsse und notwendige Korrekturen

Für die Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurde der kommerziell erhältliche Nanoindenter UMIS 2000 (CSIRO, Lindfield, Australien) verwendet. Der Messkopf des Gerätes besteht aus einem stabförmigen Indenterhalter, der über ein Blattfederpaar (Parallelverschiebung) mit einem Piezoaktor verbunden ist, und zwei induktiven Sensoren (LVDT) für Kraft- und Verschiebungsmessung. Bei den hier verwendeten Messungen wurde „kraftgesteuert“ gearbeitet, d. h., die Prüflast wird für jedes Inkrement durch den Piezoaktor vorgegeben und über einen Regelkreis (PID) stabilisiert. Die Kraftübertragung auf den Indenter selbst erfolgt über die beiden Blattfedern, deren maximale Last durch die Dimensionierung auf 500 mN begrenzt wird. Das UMIS verfügt über zwei Messbereiche mit 0-50 mN und 0-500 mN (Auflösung 0,7 μ N / 7 μ N) und zwei Tiefenbereiche mit 0-2 μ m und 0-20 μ m (Auflösung 0,1 nm / 1 nm).

Die besondere Empfindlichkeit des Messkopfes stellt besondere Anforderungen an die elektromagnetische und mechanische Abschirmung. Das Messgerät ist aufgrund des Eigengewichts und einer passiven Schwingungsdämpfung im Regelfall ausreichend mechanisch entkoppelt. Die elektromagnetische Abschirmung des Nanoindenters ist durch ein elektrisch leitendes Gehäuse in ausreichendem Umfang gegeben. Ebenso ist eine Berücksichtigung der thermischen Drift notwendig, die hier in der Ausnutzung der thermischen Trägheit des Messsystems wie folgt geschieht: Das Messgerät ist in einem thermisch isolierenden Gehäuse aufgestellt und liefert eine linearisierte thermische Drift, die wiederum leicht durch eine geeignete Korrektur der Messdaten berücksichtigt werden kann.

Abhängig von der jeweilig zu bestimmenden Materialeigenschaft (E , Y , H) wurden entsprechende BERKOVICH- oder Kugelindenter aus Diamant ausgewählt. Die für die Auswertung zu berücksichtigenden Materialparameter für Diamant sind damit: $E_1 = 1140$ GPa und $\nu_1 = 0,07$ [47]. Alle verwendeten Indenter wurden hinsichtlich ihrer realen Geometrie charakterisiert, indem zu deren Beschreibung *Radius-* bzw. *Flächenfunktionen* ($R(h)$, $A(h_c)$) bestimmt wurden. Dies erfolgte durch Referenzmessungen an verschiedenen Massivmaterialien bei unterschiedlichen Maximallasten (Quarzglas, BK7-Glas und Saphir). Die Radiusfunktion beschreibt dabei den in der jeweiligen erreichten Eindringtiefe wirkenden Indenterradius. Die Flächenfunktion beschreibt die Abhängigkeit der Quadratwurzel der Kontaktfläche von der Kontakttiefe – $\sqrt{A(h_c)} = f(h_c)$. Damit ist für jede erreichte Kontakttiefe die Kontaktfläche bekannt. Die Nachgiebigkeit des Gerätes und der Aufhängung während der Eindrucksmessung verfälscht die tatsächliche Eindringtiefe h . Es ist dafür eine entsprechende geeignete Korrektur zu berücksichtigen, die in der Form des Ansatzes $h = h_{\text{detektiert}} - P \times C$ erfolgt, wobei C die Nachgiebigkeit oder die reziproke Steifigkeit ist. Die Steifigkeit ist keine Konstante, sondern eine Funktion der aufgewendeten Last. Diese sogenannte *Steifigkeitsfunktion* musste ebenfalls durch geeignete Referenzmessungen im Vorab erstellt werden, wofür zwei Materialien mit

stark unterschiedlichem E-Modul benötigt wurden. Für weitere Details zur Erstellung der Flächen-, Radius- und Steifigkeitsfunktionen sei auf entsprechende Literatur verwiesen [15,30].

Der allgemeine Messmodus zur Aufnahme der Last-Tiefen-Kurven bestand aus folgenden Schritten, die entsprechend der zu messenden Größe angepasst wurden:

- Detektion des Nullpunkts,
- Belastungsphase bis zur Maximallast P_{\max} ,
- 1. Haltezeit bei P_{\max} , Aufnahme der Tiefenzunahme (Kriechdrift),
- Entlastungsphase bis zu $0,1 P_{\max}$,
- 2. Haltezeit bei $0,1 P_{\max}$, Aufnahme der Tiefenänderung zur Ermittlung der thermischen Drift.

Messmodus mit einfacher Be- und Entlastung

Dieser Modus – **Abb. 4 a** – zeichnet sich durch eine mit der Zeit quadratische Lastzunahme aus. Die erste Haltezeit diente vor allem bei Eindrücken mit plastischem Fließen (Härtemessung) der Reduzierung des Einflusses des Kriechens auf die Bestimmung der Kontaktsteifigkeit (bei der Entlastung). Somit entfiel diese bei *rein elastischen* Kugeleindrücken zur Ermittlung des E-Moduls. Während dieser ersten Haltezeit wurde die Tiefenzunahme detektiert; zur Abschätzung einer Mindesthaltezeit für das Abklingen der Kriechdrift auf einen vernachlässigbar kleinen Wert wurde ein logarithmisches Kriechverhalten verwendet [48]. Bei Einhalten dieser so ermittelten Mindesthaltezeit kann der Einfluss auf das Messergebnis praktisch als vernachlässigbar angesehen werden. Die zweite Haltezeit bei $0,1 P_{\max}$ diente der Ermittlung der o. g. thermischen Drift während der Messung. Die Last wurde so gewählt, dass die Tiefenänderung durch plastisches Fließen gegenüber derjenigen parallel dazu stattfindenden thermischen Längenänderung des Geräts vernachlässigbar klein ist. Die so ermittelte thermische Driftrate wurde als invariant bezüglich der Gesamtdauer des Messzyklus angenommen und zur linearen Korrektur der gesamten aufgenommenen Last-Tiefen-Kurve herangezogen. Für weitere Einzelheiten sei auch hier wieder auf entsprechende Literatur verwiesen [15].

Messmodus mit zyklischer Be- und Entlastung (LPU – cyclic loading-partial unloading)

Zyklische Indentermessungen zeichnen sich durch eine diskontinuierliche Änderung des Belastungszustandes aus. In **Abbildung 4 b** ist eine typische zyklische Messkurve dargestellt. Der zyklische Charakter entsteht dabei durch die wiederholte Anwendung des bereits vorgestellten Messmodus mit *einfacher Be- und Entlastung*, jedoch mit einem gemeinsamen Nullpunkt und nur zwei Punkten entlang der Entlastungskurve bei P_1 und $const. \times P_1$, wobei die Belastung P_1 mit jedem Zyklus wieder zeitlich quadratisch zunimmt. Der Entlastungsbruchteil wurde stets zu $const. = 0,3$ gewählt. Die Berücksichtigung der thermischen Drift erfolgte hier über die Annahme, dass die aufgezeichneten Be- und Entlastungskurven bis zum Verlassen des elastischen Deformationsregimes vollständig übereinstimmen und sich andernfalls nur aufgrund

einer stationären thermischen Drift unterscheiden sollten. Aufgrund dessen wurden beide Kurvenabschnitte mittels des Parameters einer über die gesamte Messdauer konstant angenommenen thermischen Driftrate aneinander angepasst. Die *kritische Last* wurde aus den Messdaten als Punkt des Aufspaltens beider Kurvenzweige detektiert – siehe **Abb. 4 b**.

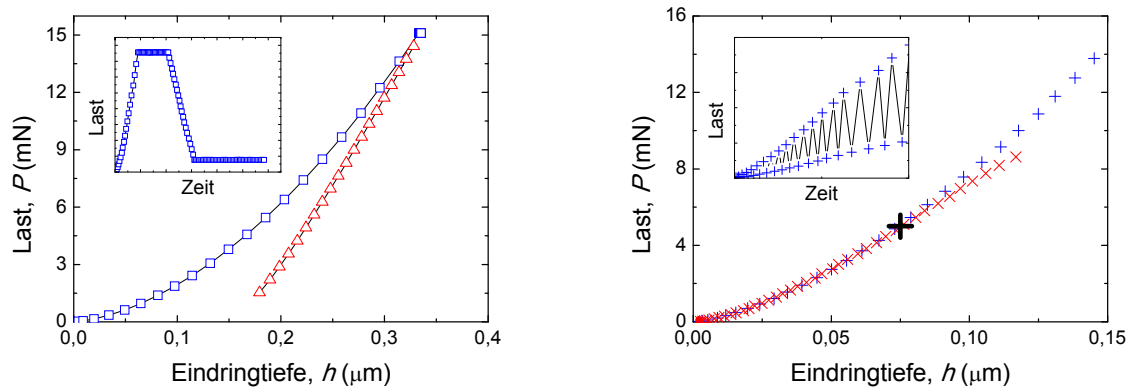


Abbildung 4. Typische verwendete Kraft-Eindringtiefe-Kurven (\square , $+$ Belastung, Δ , \times Entlastung) sowie zeitlicher Verlauf der Kraftvorgabe: **a** (links) BERKOVICH-Eindruck, **b** (rechts) Kugeleindruck: LPU-Messung

3.2 Nanoindentations-Versuche

3.2.1 Messung nach OLIVER und PHARR

Die Aufnahme der elastisch-plastischen Messkurven zur Bestimmung der Härte (BERKOVICH-Eindruck) erfolgte mit dem Messzyklus *einfache Be- und Entlastung* (s. Kap. 3.1), wobei die Haltezeit im Maximum der Belastung entsprechend des Materials angepasst und die zweite Haltezeit auf 45 s festgelegt wurde. Neben der Härte wurde ebenso der effektive E-Modul des Halbraums hiermit bestimmt. Für jede gewählte Maximallast wurden 10–20 Einzelmessungen durchlaufen, so dass im Anschluss eine Mittelung der einzelnen Kurven möglich wurde. Da neben den Massivmaterialien auch die Härte von dünnen Schichten bestimmt werden sollte und diese durch den bereits genannten Substrateinfluss (Kap. 2.2) stark verfälscht werden kann, wurde jede dünne Schicht mit verschiedenen Maximallasten vermessen. Diese *Lastserien* erlaubten damit die Untersuchung der Härte als Funktion des Verhältnisses von Eindringtiefe zu Schichtdicke. Die Größe der Maximallast wurde dabei von dem Schichtmaterial und der Schichtdicke jeder einzelnen Schicht abhängig gemacht. Für die jeweils verwendeten Lastbereiche siehe die entsprechenden Ausführungen zu Ergebnissen und Diskussion.

Die aufgenommenen Last-Tiefen-Kurven wurden mit dem Programm INDENTANALYSER® (ASMEC GmbH) [49] ausgewertet. Mit diesem Programm wurden die Einzelmessungen hinsichtlich des Nullpunkts der Last-Tiefen-Kurve und der thermischen Drift korrigiert. Anschließend wurden die Messkurven gleicher Maximallast untereinander verglichen und Messkurven, die stark von der restlichen Kurvenschar abwichen (Artefakte), von der weiteren Auswertung ausgeschlossen. Die dann folgende Mittelwertskurve wurde unter Verwendung

einer modifizierten⁹ O&P-Methode (Kap. 2.1.1) hinsichtlich der Härte und des effektiven E-Moduls (für Halbraum) ausgewertet. Diese modifizierte Auswertung ist im Programm INDENTANALYSER® [49] berücksichtigt. Die Berechnung des Fehlers erfolgte programmintern über Größtfehlerrechnung in Verbindung mit statistischen Fehlern, die aus der Streuung der Einzelmessungen resultieren.

3.2.2 EHA-Konzept zur Ermittlung von E und Y

Für die Bestimmung der Fließgrenze sowie des E-Moduls unter Verwendung des EHA-Konzepts wurden die notwendigen Grundlagen und Vorgehensweisen bereits in den Kap. 2.3 und 2.4 ausführlich erläutert. Eine zentrale Rolle spielt hierbei die Beschreibung der Entlastungskurve, aus der die Form des *effektiven Indenters* folgt. Zur Auswertung wurden die Mittelwertskurven der Härtemessung verwendet. Auf Besonderheiten im Rahmen der Untersuchung der *Low-k*-Materialien wird an entsprechender Stelle hingewiesen. Für die Anpassung der Entlastungskurven mittels des EHA-Konzepts einschließlich der sich anschließenden weiteren Analyse für E und Y wurde ausschließlich die Software FILMDOCTOR® [41] genutzt.

Der verwendete Ablauf der Anpassung ist im Folgenden skizziert:

- Als Eingangsgröße für die durchzuführende Anpassung musste der effektive E-Modul (aus O&P-Methode) des Halbraums bekannt sein.
- Der erste Schritt ist die Anpassung des oberen Teils der Entlastungskurve i. d. Regel von $20\text{--}98\% \times P_{\max}$. Dies geschah durch Variation der d_i -Parameter (mit $i = 0;2;4;6$) der Funktion $z(r)$. Für jeden einzelnen d_i -Parametersatz wurde die zugehörige Entlastungskurve berechnet und die Kontaktgleichung – Gl. (13) – unter Berücksichtigung aller Randbedingungen gelöst, woraus der Kontaktradius a_{EHA} des *effektiven Indenters* folgte.
- Diese berechnete Kurve wurde nun mit der experimentellen Entlastungskurve verglichen. Die Güte der Anpassung wurde hier anhand der mittleren quadratischen Abweichung (RMS) bestimmt. In einer iterativen Vorgehensweise wurden durch erneute Variation der d_i -Parameter weitere Anpassungsschritte zur Minimierung des RMS-Werts vorgenommen.
- Nach Abschluss der Anpassung wurden die Koeffizienten c_n ($n = 0;2;4;6$) der Kontaktdruckverteilung – Gl. (14) in Kap. 2.3 – berechnet und mit dem Kontaktradius a_{EHA} des *effektiven Indenters* die weitere Berechnung der Spannungsfelder bzw. die Ermittlung des E-Moduls der Schicht vorgenommen.

Eine Anpassung aller vier d_i -Parameter auf Basis mathematischer nichtlinearer Optimierungsalgorithmen war zum aktuellen Zeitpunkt nicht verfügbar, so dass auf eine manuelle Anpassung der Kurven zurückgegriffen werden musste.

⁹ Die Modifizierung betrifft die in Kap. 2.1.1 erwähnte zusätzliche Korrektur der radialen Verschiebung sowie des variablen ε -Faktors.

In der hier verwendeten Form des EHA waren sozusagen vier Paraboloiden superponierbar. Damit konnten vier, aber auch nur eines oder mehrere derer für die Beschreibung des *effektiven Indenters* verwendet werden. Um für dieses Problem eine nachvollziehbare Prozedur bei der Auswertung zu verwenden, wurde mit dem d_0 -Parameter begonnen und in einer iterativen Vorgehensweise die Parameter höherer Ordnungen hinzugenommen.

Genau wurde folgendermaßen vorgegangen: Zu Beginn trugen alle Parameter – bis auf d_0 – den Wert unendlich. Die Funktion $z(r)$ ist dann nur durch den ersten Summanden bestimmt, da alle anderen Summanden zu null werden. Der Parameter d_0 wurde im ersten Schritt so gewählt, dass der RMS-Wert für die Funktion $z(r)$ ein Minimum einnimmt. Im nächsten Schritt wurde der zweite Parameter d_2 hinzugenommen. Es wurde d_2 so lange variiert, bis der RMS-Wert wieder ein Minimum darstellt, wobei d_0 konstant gehalten wurde. Unter jetzt konstant gehaltenen Parametern d_0 und d_2 wurde d_4 variiert und wieder das RMS-Minimum eingestellt usw. Wurden alle für die Anpassung verwendeten Parameter einmal bestimmt, erfolgte ein erneuter Start mit d_0 usw. Beim Durchlaufen der Anpassung näherte sich die berechnete Entlastungskurve asymptotisch an die reale an. Das Abbrechen des Verfahrens erfolgte, wenn der RMS-Wert ausreichend klein war.

War die Form des *effektiven Indenters* gefunden, wurde über eine zweite im Programm implementierte Anpassungsprozedur der E-Modul der Schicht berechnet. Hierbei war E_{Film} die zu variierende Größe und die zuvor gefundene Form des *effektiven Indenters* wurde konstant gehalten. Nachdem E_{Film} ermittelt wurde, konnten im Anschluss mit den c_n -Koeffizienten die elastischen Felder berechnet werden, d. h. einerseits die an der Oberfläche wirkende Druckverteilung als auch die kompletten dreidimensionalen elastischen Felder im Probenvolumen. Für die Bestimmung der Fließgrenze der Schicht Y_{Film} wurde wieder das räumliche Maximum der v-M-Sp-Verteilung für die MaxLast berechnet und wie in Kap. 2.4 verfahren (Bedingung: Max-v-M-Sp im Substrat $< Y_{\text{Subs}}$).

Wurde die Form des *effektiven Indenters* für ein Massivmaterial ermittelt, konnten ohne vorherigen Schritt direkt die wirkenden elastischen Felder und das zugehörige Max-v-M-Sp berechnet werden. Auf Grund der bestehenden Möglichkeiten elastische Felder zu superponieren, wurden die intrinsischen Spannungen der Schichten – wenn vorhanden – berücksichtigt.

3.2.3 Kugeleindrucksversuche zur Ermittlung von E und Y

E-Modulbestimmung mittels elastischem Kugeleindruck

Die Aufnahme der elastischen Messkurven erfolgte mit verschiedenen Kugelindentern, wobei deren Radien bei den jeweiligen Ergebnissen in den folgenden Kapiteln 5 und 6 angegeben sind. Der Messzyklus war der o. g. mit *einfacher Be- und Entlastung*. Auch bei diesen Versuchen erfolgten 10–20 Einzelmessungen, die entsprechend bezüglich des Nullpunkts und der thermischen Drift wieder korrigiert worden sind. Nach erfolgtem Aussortieren von Artefakten wurden diese gemittelt. Die verwendeten Maximallasten wurden so gewählt, dass die Mes-

sungen eindeutig *rein elastischer* Natur waren. Der unbekannte E-Modul der Schicht bzw. des Massivmaterials wurde durch Anpassung der theoretischen Last-Tiefen-Kurve an die experimentelle Mittelwertskurve unter Zuhilfenahme der begleitenden theoretischen Simulationen (HERTZscher Ansatz bzw. für Schichten SCHWARZERSche Theorie mit ILM, Kap. 2.1 und 2.2) ermittelt. Als Maß für die Genauigkeit des Ergebnisses wurde die mittlere quadratische Abweichung der Anpassung zur gemessenen Last-Tiefen-Kurve angegeben. Für diese Auswertung wurde die Software ELASTICA® [35] bzw. auch FILMDOCTOR® [41] verwendet.

Ermittlung der Fließgrenze mit Kugeleindruck – zyklische Be- und Entlastung (LPU)

Im Rahmen dieser Arbeit wurden diese Messungen nur für die Untersuchung der Schichtmaterialien genutzt. Zur Ermittlung der Fließgrenze musste zuerst die *kritische Last* der Probe bestimmt werden. Hierfür wurde der o. g. Messmodus *zyklische Be- und Entlastung* verwendet. Für die Auswahl geeigneter Kugelradien mussten die Bedingungen so gewählt werden, dass ein sehr lokal begrenztes Max-v-M-Sp in der Schicht erzeugt wird und gleichzeitig das Maximum im Substrat unter demjenigen Wert für die Fließgrenze des Substrats liegt (für Si <10 GPa [14]). Ferner musste die Radius-Last-Kombination so gewählt sein, dass die kritische Last messtechnisch noch gut detektierbar war, d. h. Last und Radius durften nicht zu klein gewählt werden. Die verwendeten Radien und Lasten sind in den entsprechenden Ausführungen der jeweiligen untersuchten Proben zu finden.

Nach den üblichen Korrekturen wurde für jede Einzelmessung die *kritische Last* mit dem Auswerteprogramm INDENTANALYSER® [49] bestimmt. Nach erfolgter arithmetischer Mittelwertbildung der Einzellasten wurde für die ermittelte *kritische Last* die v-M-Sp-Verteilung im Probenvolumen berechnet. Hierfür wurde die Simulationssoftware FILMDOCTOR® [41] genutzt, wobei der volle Parametersatz der Probe (s. Kap. 2.1.2) zu kennen war. Im Anschluss daran erfolgte die Extremwertsuche bezüglich der maximal erreichten v-M-Sp. Nur wenn dieses Maximum eindeutig dem Schichtversagen (plastisches Fließen) zugeordnet werden konnte, handelt es sich um die Fließgrenze der Schicht. Waren auch hier intrinsische Spannungen der Schichten bekannt, sind diese berücksichtigt worden. Eine Fehlerabschätzung für die Fließgrenze erfolgte über die statistische Streuung der Einzelmessungen.

3.3 Materialien und Versuchsplan

Die durchgeführten Untersuchungen unterteilen sich in diejenigen Arbeiten zum *effektiven Indenter* an Massivmaterialien (Schwerpunkt 1) und in jene zum *effektiven Indenter* angewandt auf dünne Schichten (Schwerpunkte 2 und 3) – siehe Kap. 1.3.

3.3.1 Untersuchungen an Massivmaterialien

Im Rahmen dieses Teiles wurden experimentell gemessene und FEM-simulierte Last-Tiefen-Kurven ausgewertet. Die Experimente wurden an den kommerziell erhältlichen Materialien Quarzglas, BK7-Glas, Silizium und Saphir durchgeführt. Es handelt sich bei diesen Materia-

lien um wohldefinierte, homogene, typischerweise für Referenzmessungen verwendete Proben, die für den Zweck dieser Arbeit sehr gut geeignet sind. Diese Materialien wurden bereits in der Arbeit von CHUDOBA *et al.* [14] ausreichend hinsichtlich der Fließgrenze und der Härte charakterisiert. In der Folge waren diese dann Bestandteil von SCHWARZERS Arbeit [24] zur beispielhaften Demonstration des EHA-Konzepts für die Ermittlung der Fließgrenze (s. Kap. 1.3). In **Tabelle 3** sind diese Materialien mit deren mechanischen Eigenschaften aufgelistet, wobei die E-Moduln aus Literaturquellen stammen bzw. für Saphir oder Silizium mithilfe einer Mittelung des E-Moduls über alle kristallographischen Orientierungen berechnet worden sind. Bei den angegebenen Fließgrenzen handelt es sich um die mittels der LPU-Methode (s. Kap. 2.1.2 / 3.2.3) ermittelten Werte, die in der vorliegenden Arbeit als Referenzwerte für diese Materialien dienen.

Tabelle 3. Übersicht zu den im Teil 4.1 verwendeten Materialien und deren E-Modul und Fließgrenze (LPU-Messungen: s. Kap. 2.1.2 und 3.2.3) aus Ref. [14]

Material	E (GPa) / ν	Y_{LPU} (GPa)	E/Y
Quarzglas	72 / 0,17	7,2±0,14	10
BK7 Glas	82 / 0,214	6,0±0,10	13,7
Silizium (100)	165 / 0,224	11,23±0,10	14,7
Saphir	410 / 0,234	18,6±0,8	22

Im Einzelnen umfassten die Untersuchungen folgende Bestandteile:

- Lastserie mit MaxLasten von 3, 10 und 50 mN an Quarzglas für BERKOVICH mit anschließender Auswertung der Messkurven mittels der O&P-Methode und des EHA-Konzepts; Ermittlung der Härte und des E-Moduls sowie des Max-v-M-Sp – dabei gesonderte Betrachtung des Zusammenhangs zwischen der Wahl des Parametersatzes $\{d_0; d_2; d_4; d_6\}$ und der sich ergebenden Variation des Max-v-M-Sp für eine MaxLast von 50 mN,
- Vergleich der Kontaktdruckverteilungen, die sich infolge des *effektiven Indenters* einerseits in der Form von EHA und andererseits in der Form von PHARR ergeben (Kap. 2.3) für Last-Tiefen-Kurven einer MaxLast von 50 mN (BERKOVICH) für Quarzglas, Si, Saphir und BK7 (bei BK7 Messkurve von SCHWARZER [24] erneut ausgewertet).
- Die Arbeiten im Rahmen der FEM Simulation beschränken sich auf elastisch-idealplastisches Materialverhalten mit unterschiedlichem E/Y -Verhältnis, für die die erhaltenen Last-Tiefen-Kurven mittels des EHA-Konzepts ausgewertet wurden. Anschließend erfolgte der Vergleich des Max-v-M-Sp infolge des *effektiven Indenters* mit der Eingabefließgrenze der FE-Simulation (Details zur FEM-Simulation: siehe Kap. 3.5).

Auf weitere experimentelle Details, die für diesen Teil von Bedeutung sind, wird an entsprechender Stelle in den Kapiteln 4.1 und 4.2 eingegangen.

3.3.2 Untersuchungen zum EHA-Konzept angewandt auf dünne Schichten

Gegenstand dieses Teiles ist die Untersuchung der Anwendbarkeit des EHA-Konzepts für BERKOVICH-Eindrücke zur Ermittlung der Kenngrößen E und Y dünner Schichten. Dafür wurden die erhaltenen Werte zu Ergebnissen aus *Kugeleindrücken* verglichen. Die in dieser Arbeit untersuchten Dünnschichtproben, deren Schichtdicke, Querkontraktionszahl sowie Angaben zu Herstellung und ggf. relevanter Schichteigenschaften sind in **Tabelle 4** aufgelistet. Alle Schichten sind auf Silizium-Wafer abgeschieden worden.

Tabelle 4. Übersicht zu den in dieser Arbeit untersuchten Schichtmaterialien

Schicht-material	t_f (μm)	ν	Herstellungsverfahren	Bemerkungen
SiO ₂	0,813	0,17	thermisch oxidiert	
<i>a</i> -C:H	0,880	0,2	PECVD-Abscheidung, 60 W, 2 Pa, Precursor Ethin	Schichteigenspannung von $\sigma_{\text{intrin}} = -1,8$ GPa
SiC:H	0,500	0,2	PECVD-Abscheidung (ZFM, TU Chemnitz)	Ref. [51]
<i>a</i> -C:H	1,25 1,18 1,25 1,21 1,19 1,35	0,2	PECVD-Abscheidung, 60 W, Precursor Ethin, Variation des Abscheidedrucks von 1,5...15 Pa	für Werte der intrinsischen Schichteigenspannungen σ_{intrin} (s. Tab. 19 , Kap. 4.2.2)
<i>Spin-on</i> -Glas	0,425	0,25	<i>Spin-on</i> -Abscheidung (ZFM, TU Chemnitz)	
SiO ₂ -Xerogel	0,609 0,714 0,596 0,678 0,658	0,2	<i>Spin-on</i> -Abscheidung mit Variation der Abscheidungsbedingungen zur Einstellung der Schichtporosität	43,0 Vol.-% 45,3 Vol.-% 47,7 Vol.-% 52,1 Vol.-% 57,4 Vol.-%

Einerseits wurden drei verschiedene Schichtmaterialien gewählt, bei denen der E-Modul zwischen Schicht und Substrat sowie auch die Fließgrenze unterschiedlich sind: SiO₂, wasserstoffhaltiger amorpher Kohlenstoff (*a*-C:H) und wasserstoffhaltiges SiC (SiC:H). Jeweils wurden BERKOVICH-Messungen mit unterschiedlichen Maximallasten zum Erreichen unterschiedlicher *Eindringtiefe-Schichtdicke-Verhältnisse* durchgeführt und anschließend mittels des EHA-Konzepts ausgewertet. Die verwendeten Maximallasten sind in den entsprechenden Ergebnisteilen des Kap. 5 aufgeführt. Ein Teil der Kugel- und BERKOVICH-Eindrucksmessungen für die SiO₂- und *a*-C:H-Schicht wurde im Rahmen der Diplomarbeit von M. Haase durchgeführt [50].

Die SiO₂-Schicht wurde thermisch oxidiert und die *a*-C:H-Schicht mittels eines PECVD-Verfahrens (60 W, Ethin, 2 Pa, Physik fester Körper, TU Chemnitz) abgeschieden. Letzterer Prozess wurde auch für die Abscheidung eines weiteren, für diese Arbeit relevanten Proben-satzes von *a*-C:H-Schichten verwendet und ist später beschrieben. Die SiC:H-Schicht wurde durch eine PECVD-Abscheidung vom Zentrum für Mikrotechnologien (ZfM), TU Chemnitz hergestellt (für Details siehe [51]).

Anschließend wurde eine a -C:H-Probenserie untersucht, bei der die mechanischen Schichteigenschaften gezielt durch geeignete Variation der Abscheidebedingungen verändert wurden. Hierfür beschränkten sich die BERKOVICH-Messungen für jede Probe auf eine Maximallast und damit ein zwischen den Proben vergleichbares *Eindringtiefe-Schichtdicken-Verhältnis*. Diese Schichten sowie die o. g. a -C:H-Probe wurden mittels einer kapazitiv gekoppelten Hochfrequenz-PECVD-Abscheidung (13,56 MHz) hergestellt. Als Ausgangsstoff (Precursor) wurde Ethin verwendet. Während die Leistung bei 60 W konstant gehalten wurde, variierte der Abscheidedruck von 1,5–15 Pa. Für weitere Details siehe die Arbeit von PETER *et al.* [52]. Die Schichtdicke wurde so eingestellt, dass sie bei $\sim 1,25\ \mu\text{m}$ liegt und damit vergleichbare Bedingungen herrschten. Durch die Abscheidung bedingt stehen diese Schichten unter Druckspannungen, wie auch die a -C:H-Schicht von $0,88\ \mu\text{m}$ Dicke (siehe oben). Diese Schichteigenspannungen wurden unter Verwendung der STONEY-Methode aus der Substratkrümmung vor und nach der Abscheidung ermittelt. Dafür gingen die elastischen Eigenschaften des Substrats, die Schicht- und Substratdicke sowie die beiden entsprechenden Krümmungen in die STONEY-Gleichung ein [53]. Die resultierenden Werte für die Probenserie sind in **Tab. 19** (Kap. 5.2.1) aufgeführt sowie für die o.g. a -C:H-Probe ($0,88\ \mu\text{m}$ Dicke) in **Tab. 4**. Die Schichtdicke sowie die Krümmungen der Wafer wurden mit dem Profilometer Talysurf 50 (Fa. Rank Taylor Hobson) gemessen.

Im dritten Teil wurden zwei verschiedene *Low-k*-Materialien untersucht: ein nichtporöses Material – *Spin-on*-Glas (SOG) – und poröse SiO_2 -Schichten (sog. Xerogele) mit einer variablen Porosität. Bei dieser Gruppe von Materialien wurde das EHA-Konzept zur Auswertung der Last-Tiefen-Kurven von BERKOVICH- und elastisch-plastischen Kugeleindrücken verwendet. Für beide Indentertypen wurden Lastserien mit unterschiedlicher Maximallast durchgeführt, die in den entsprechenden Kapiteln 6.1 und 6.2 angegeben sind.

Beide Probensysteme wurden vom ZfM, TU Chemnitz hergestellt. Der Precursor für die Abscheidung des *Spin-on*-Glases besteht aus unvernetzten Si-O-Si-Clustern und organischen Bestandteilen (u. a. CH_3); ein Porogen ist nicht enthalten. Nachdem der Precursor aufgeschleudert und 60 s bei 150°C getrocknet wurde, folgte ein Tempervorgang bei 425°C . Die mesoporösen SiO_2 -Schichten wurden mittels eines Sol-Gel-Verfahrens abgeschieden. Dabei wurden zwei Probensätze unter gleichen Abscheidebedingungen hergestellt: zum einen auf niedrigdotierte und zum anderen auf hochdotierte Silizium-Substrate. Die Schichtdicken wurden durch eine geeignete Auswahl der Abscheidebedingungen eingestellt. Nach der Abscheidung wurden diese Schichten getrocknet und für 30 min bei 400°C in Stickstoff ausgelagert. Die unterschiedlichen Porositäten wurden durch gezielte Einstellung des Zeitfensters des Gelierungsprozesses sowie der Gelierungsatmosphäre erhalten. Ein Überblick der Herstellungsbedingungen sowie der Schichtdicke und der Brechzahl für die untersuchten Proben (Bezeichnung 1–5) ist mit **Tabelle 30** gegeben. Für weitere Angaben zur Herstellung siehe Ref. [54] sowie für die Messung der Schichtdicke und der Brechzahl Kapitel 3.4.

Für eine umfassende mechanische Charakterisierung dieser porösen Schichten war es zunächst nötig die Proben hinsichtlich Porosität, Massendichte und k -Wert zu charakterisieren. Außerdem wurden FTIR-Messungen gemacht, um einen Vergleich der Proben bzgl. der chemischen Struktur vornehmen zu können. Die zusätzlichen Messungen zur Charakterisierung des Probenzustands sind im folgenden Kapitel 3.4 beschrieben.

3.4 Charakterisierung der porösen *Low-k*-Schichten

Zur Ermittlung des k -Wertes wurden gewöhnliche Kapazitäts-Spannungs-Messungen (C-V-Messungen) mit einer Quecksilbersonde durchgeführt. Für diese Messungen wurde der eigens dafür vorgesehene Probensatz auf hochdotierten Silizium-Substraten genutzt. Alle darüber hinausgehenden Messungen wurden an dem anderen Probensatz gemacht.

Zwei verschiedene Ellipsometrie-Verfahren wurden für die Bestimmung der Porosität verwendet. Winkelaufgelöste spektroskopische Ellipsometriemessungen (engl. VASE) erstreckten sich über den Energiebereich von 0,8–4,5 eV (Woollam-Apparatur) und zu deren Auswertung des sichtbaren Spektralbereichs (300–800 nm) wurde zunächst ein Modell bestehend aus einer Schicht auf einem Silizium-Substrat gewählt. Für die Brechzahl der Schicht wurde eine CAUCHY-Dispersion mit $n(\lambda) = a + b/\lambda^2 + c/\lambda^4$ angesetzt, wobei a , b und c sowie die Schichtdicke anzupassende Konstanten sind. Ein Absorptionsterm wurde aufgrund ausreichender Transparenz nicht eingeführt. Nachdem die Schichtdicke und die Brechzahl (@632 nm) bestimmt worden sind, wurde in einem weiteren Schritt mithilfe eines Effektiven-Medium-Ansatzes (EMA) nach MAXWELL-GARNETT (MG) die Porosität der Schicht ermittelt. Die Porosität in diesem Modell spiegelt im physikalischen Sinne die Gesamtporosität wider, wobei die Poren als kugelförmige Einschlüsse in einem Matrixmaterial beschrieben werden, d. h. die hier untersuchten Schichten wurden als SiO₂-Matrix mit Lufteinschlüssen modelliert. Zur Auswertung wurde für die Brechzahl des dichten Matrix- oder Skelettmaterials (SiO₂) 1,45 [55] sowie für die Poren 1 angesetzt und während der Anpassung die Schichtdicke konstant gehalten. Die resultierende Porosität (EMA-MG) ist in **Tabelle 31** (Kap. 6.2.1) angegeben.

Zum anderen wurde ellipsometrische Porosimetrie (EP) angewandt, die eine Kombination aus Ellipsometrie und Adsorptionsmessung darstellt und erlaubt sowohl die Gesamtporosität als auch die offene Porosität über die Menge des Adsorbats zu ermitteln. Für eine genaue Beschreibung der Methode siehe die Arbeit von BAKLANOV *et al.* [56]. Diese Messungen wurden am IMEC (Leuven, Belgien) gemacht. Als Adsorbat wurde Toluol verwendet. Damit ist die Brechzahl entweder gleich derjenigen für Luft, falls die Poren leer sind, bzw. gleich derjenigen des Adsorbats, wenn diese gefüllt sind. Die Menge des sich in den Poren befindenden Adsorbats kann über dessen Dichte und Brechzahl berechnet werden.

Die Ellipsometrie erlaubt damit die Messung der Brechzahl sowie der sich ändernden Schichtdicke infolge der Adsorption und daraus kann mithilfe des adsorbierten Volumens die offene Porosität bestimmt werden. Die zugehörigen Adsorptions-Desorptions-Kurven sind in der **Abbildung 34 a** in 6.2.1 gezeigt, die eine ausgebildete Hysterese zwischen beiden Zweigen

aufweisen. Der Sättigungspunkt – vgl. **Abb. 34 a** – lieferte dann den Wert für die offene Porosität.

Ein generelles Problem für die Ellipsometriemessungen stellt die Kenntnis der Brechzahl des Skelettmaterials dar, die für die Auswertung im Voraus zu kennen ist. Praktisch ist diese allerdings unbekannt. Deshalb wurde in einer ersten Näherung der Wert des dichten SiO_2 mit 1,45 verwendet. Wie sich später gezeigt hat (Kap. 6.2.1), sind Anzeichen dafür gefunden worden, dass der k -Wert und auch die Massendichte des Skelettmaterials etwas von denen des dichten SiO_2 abweichen. Es wurde allerdings davon abgesehen, in einer iterativen Vorgehensweise eine erneute Korrektur bzgl. der Brechzahl des Skeletts vorzunehmen, was zu einem stärkeren Messfehler führen würde. Insofern wurde EP nur zur Bestimmung der offenen Porosität verwendet und EMA-MG für die Gesamtporosität genutzt.

Die Massendichte der porösen Schichtmaterialien wurde mittels Röntgenreflektometrie (XRR) und der Methode der akustischen Oberflächenwellen (SAW) bestimmt. Bei XRR wird der Winkel für Totalreflexion durch die Dichte der Schicht bestimmt und erfordert somit nicht die Kenntnis der Substrateigenschaften. Aus dem gemessenen Winkel der Totalreflexion erhält man direkt die Elektronendichte, die unter Annahme einer bestimmten Anzahl von Elektronen pro Atom in die Massendichte umgerechnet werden kann. Hierfür wurde eine Stöchiometrie von 1:2 für Silizium zu Sauerstoff angesetzt. Für weitere Angaben zur Methode siehe z. B. MAEX *et al.* [19]. Die Massendichte wurde als Mittelwert von je zwei Einzelmessungen pro Probe in **Tabelle 31** in 6.2.1 angegeben. Der Fehlerbalken beinhaltet die Abweichung zwischen den beiden Einzelmessungen.

Die SAW-Messungen wurden am Fraunhofer Institut für Material und Ionenstahltechnik (IWS, Dresden) gemacht. Hierbei nutzt man aus, dass die durch einen Laserimpuls induzierten Oberflächenwellen bezüglich ihrer Phasengeschwindigkeit sowohl von der Dichte (ρ) und den elastischen Eigenschaften (E , ν) des Substratmaterials als auch den elastischen Eigenschaften der Schicht sowie deren Dicke und Dichte abhängen. Weiter wird die dabei auftretende Dispersion genutzt, indem die Phasengeschwindigkeit frequenzaufgelöst gemessen wird und eine theoretisch berechnete Dispersionskurve an die gemessene angepasst wird. Bei dieser Anpassung müssten sechs der sieben Parameter (E , ν und ρ für Schicht und Substrat sowie Schichtdicke) bekannt sein. Im Fall, dass die Dispersionskurve eine bestimmte Krümmung aufweist – wie es hier zutraf –, ist es möglich zwei der unbekannten Parameter gleichzeitig anzupassen. Dieses wurde hier für den E-Modul der Schicht und deren Dichte gemacht. Für eine detaillierte Beschreibung der Messmethode siehe SCHNEIDER *et al.* [57,58]. Gemessene Dispersionskurven sind in **Abb. 36** (in 6.2.1) für die Proben 1 und 5 aufgetragen und zeigen eine deutliche Änderung ihrer Form innerhalb des untersuchten Porositätsbereichs, was durch eine deutliche Variation des E-Moduls und der Dichte der Schicht verursacht wurde. Für jede Probe wurden 3–5 solche Kurven ausgewertet und anschließend gemittelt. Die Resultate sind in den **Tabellen 31** und **34** (in Kap. 6.2.1) aufgeführt.

Abschließend wurden Messungen der chemischen Struktur mittels Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) durchgeführt. Hierfür wurde ein Spektrometer Bruker IFS 66 verwendet und die Spektren für den Bereich von $600\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$ sind in der **Abb. 33** (Kap. 6.2.1) gezeigt. Eine quantitative Auswertung der Spektren wurde nicht vorgenommen sondern lediglich im Hinblick auf strukturelle Änderungen im Netzwerk oder ähnliche Auffälligkeiten untersucht.

3.5 Finite-Elemente-Methode

Elastisch-plastische Eindrücke in ein Massivmaterial wurden mittels des kommerziell erhältlichen Finite-Elemente-Codes ANSYS [59] simuliert. Das Kontaktproblem wurde rotationssymmetrisch nachgebildet, bei dem der Indenter als starr modelliert wurde. Die BERKOVICH-Geometrie wurde durch den äquivalenten kegelförmigen Indenter mit einem eingeschlossenen Winkel zur Oberfläche von $19,7^\circ$ ersetzt. Die Probe in Form eines Zylinders mit einer Höhe von $100\text{ }\mu\text{m}$ und einem Radius von $100\text{ }\mu\text{m}$ bestand aus ca. 25000 Vierknotenelementen. Die Simulation wurde so gesteuert, dass eine bestimmte zu erzielende Eindringtiefe erreicht werden musste. Die Probendimensionen wurden so gewählt, dass diese für die verwendeten Eindringtiefen näherungsweise einen Halbraum nachbilden. Eine Symmetrierandbedingung wurde für die Rotationsachse angesetzt und die Randbedingungen für den unteren Rand der Probe wurden durch ein Gleitlager definiert (keine Verschiebung parallel zur Eindringachse); der äußere Rand wurde frei gelassen. Der Kontakt zwischen Indenter und Probe wurde als reibungsfrei modelliert. Bezüglich der Vernetzung wurde das Modell so gestaltet, dass die Elementgröße im Kontaktbereich am kleinsten ist und vom Kontaktzentrum ausgehend anwächst. Für die Lösung wurden große Dehnungen zugelassen und als Konstitutivgleichung des Materials die Gestaltänderungsenergiehypothese nach VON MISES gewählt. Die Materialparameter wurden so gewählt, dass E/Y -Verhältnisse von 10, 20 und 36 eingestellt werden konnten. Für das Beispiel $E/Y = 10$ ist das entsprechende *Spannungs-Dehnungs-Verhalten* in **Abb. 5** gezeigt (mit $E = 72\text{ GPa}$ und $Y = 7\text{ GPa}$).

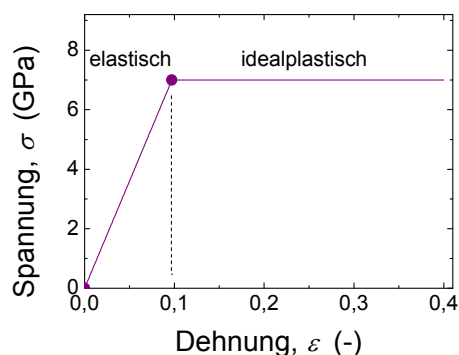


Abbildung 5. Darstellung der in der FEM-Rechnung verwendeten Spannungs-Dehnungs-Beziehung für E/Y von 10 mit dem Anstieg von 72 GPa als E-Modul im linearelastischen Bereich

4 UNTERSUCHUNGEN ZUR WIRKUNGSWEISE DES EHA-KONZEPTS BEI DESSEN NUTZUNG ZUR ERMITTLUNG DER FLIEßGRENZE VON MASSIVMATERIALIEN

Dieses Kapitel beinhaltet die Untersuchungen zu den BERKOVICH-Eindrucksversuchen in Massivmaterialien anhand experimentell gemessener als auch FEM-simulierter Last-Tiefen-Kurven. Im ersten Teil (Kap. 4.1) wurde besonderes Augenmerk auf den Einfluss, den die Anpassungsprozedur des EHA-Konzepts auf die Werte der Fließgrenze sowie die Kontaktdruckverteilungen hat, gelegt. Im zweiten Teil (Kap. 4.2) wurden die FEM-simulierten Daten mittels des EHA-Konzepts ausgewertet und die dabei ermittelten Fließgrenzen mit denjenigen verglichen, die als Eingabeparameter für die FE-Simulation verwendet worden sind.

4.1 EHA-Konzept für eine Lastserie am Beispiel des Quarzglas und Vergleich der Kontaktdruckverteilungen aus EHA mit denen des PHARRSchen Ansatzes

In diesem Teil galt es zunächst zu untersuchen, ob die aus der Entlastungskurve bestimmte Form des *effektiven Indenters* infolge der begrenzten Genauigkeit der Messung durch mehrere verschiedene Parametersätze $\{d_0; d_2; d_4; d_6\}$ beschrieben werden kann. Würden mehrere solche äquivalente Parametersätze existieren, stellt sich die Frage, ob sich folglich mehrere verschiedene Werte für die Fließgrenze ergeben würden. Hierfür wurden die Last-Tiefen-Kurven einer Lastserie an Quarzglas analysiert. Darüber hinaus wurde bei einer Last für jedes der vier zur Verfügung stehenden Materialien Quarz, BK7, Silizium und Saphir die aus den zugehörigen Parametersätzen $\{d_0; d_2; d_4; d_6\}$ berechnete Kontaktdruckverteilung mit derjenigen verglichen, die man über den Entlastungsexponenten m (siehe PHARRScher Ansatz, Kap. 2.3) berechnen konnte.

4.1.1 Untersuchung der Lastserie

Die Ergebnisse der O&P-Auswertung für Quarzglas sind für die drei untersuchten MaxLasten von 3, 10 und 50 mN in **Tabelle 5** aufgelistet. Die Härtewerte liegen im Bereich von 8,2–8,6 GPa in Abhängigkeit von der Last. Der E-Modul liegt bei ca. 70 GPa. Beide Größen können im Rahmen der Messgenauigkeit als praktisch konstant angesehen werden. Die Anpassung der Entlastungskurven ($P = \alpha (h - h_f)^m$) lieferte Entlastungsexponenten m von 1,23 für 3 und 50 mN und von 1,22 für 10 mN. Dieser Exponent von $\sim 1,23$ ist damit ebenso von der Maximallast als praktisch unabhängig anzusehen.

Tabelle 5. Ergebnisse der O&P-Auswertung für Quarzglas

Last P (mN)	Entlastungs- exponent m	Härte H (GPa)	E-Modul E (GPa)
3	1,23	8,20	69,8
10	1,22	8,59	70,4
50	1,23	8,50	69,8

Im nächsten Schritt wurde die Form des *effektiven Indenters* (kurz *effInd*-Form) mithilfe des EHA-Konzepts durch Anpassung an die Punkte der Entlastungskurve bestimmt, wobei verschiedene Vorgehensweisen verwendet worden sind: Zuerst wurde d_0 angepasst, dann d_2 , d_4

und d_6 in dieser Sequenz hinzugenommen – wie in Kap. 3.2.2 beschrieben. Die erhaltenen Ergebnisse sind in **Tabelle 6** aufgeführt. Die in dieser Weise für die drei Lasten ausgewerteten Kurven – Parametersätze 3, 10 und 50 (a) – lieferten sehr ähnliche Werte für das Max-v-M-Sp in einem Bereich von 7,02 bis 7,14 GPa. Um den Einfluss der Variation des Parametersatzes auf das Max-v-M-Sp anhand des Parametersatzes von 50 mN zu untersuchen, wurde zuerst d_0 um 10% erhöht (von 22 auf 24 μm , vgl. Satz 50 (b)) und die weiteren Parameter d_2 , d_4 und d_6 erneut angepasst. Eine analoge Vorgehensweise wurde bei Vergrößerung des d_0 auf 50 μm (Satz 50 (c)) verwendet. Der Parametersatz 50 (d) lieferte praktisch identische Ergebnisse, wenn man d_6 gegenüber 50 (c) auf unendlich setzt.

Tabelle 6. Übersicht zu den d_i -Koeffizienten für die Ermittlung der Form des *effektiven Indenters* mittels des EHA-Konzepts (RMS = mittlere quadratische Abweichung)

Daten-satz	Last P (mN)	d_0 (μm)	d_2 (μm^3)	d_4 (μm^5)	d_6 (μm^7)	RMS (nm)	Fließgrenze Y (GPa)
Manuelle Auswertung:							
3	3	4	1,7	10	0,021	0,68	7,02
10	10	7,8	10	40	0,9	0,81	7,03
50 (a)	50	22	130	190	300	0,87	7,14
Variation der Koeffizienten:							
50 (b)	50	24	100	210	320	0,75	7,11
50 (c)	50	40	70	90	3000	1,03	7,25
50 (d)	50	40	70	90	∞	0,92	7,18

Zunächst wird anhand der Datensätzen für 3, 10 und 50 (a) deutlich, dass die Fließgrenze bei $(7,1 \pm 0,1)$ GPa liegt und damit unabhängig von der MaxLast ist. Vorausgesetzt, dass die Parameter in der Reihenfolge d_0, d_2, d_4, d_6 nacheinander bestimmt worden sind, haben geringfügige Änderungen der Parameter, wie diese bei manuellem Anpassen normalerweise auftreten, keinen signifikanten Einfluss. Sogar beabsichtigte deutliche Änderungen insbesondere des d_0 – siehe Sätze 50 (c) und (d) – haben nur einen zu vernachlässigenden Einfluss auf das Max-v-M-Sp in einem Bereich von 7,1 bis 7,3 GPa.

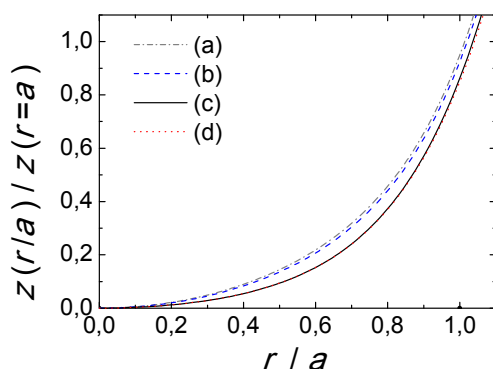


Abbildung 6. Form des *effektiven Indenters* (EHA-Konzept) entsprechend der d -Parametersätze aus **Tabelle 6** für den Eindruck der Maximallast von 50 mN

Diese Tatsache – auf den ersten Blick überraschend – wird klar, wenn man sich die zugehörigen *effInd*-Formen für die Sätze 50 (a)–(d) in **Abb. 6** anschaut. Diese Formen sind insbesondere im Hinblick auf die deutlichen Änderungen der d_i um einen Faktor von ~ 2 (im Falle

von d_0 , d_2 , d_4) oder 10 und mehr für d_6 sehr ähnlich. Folglich gehören diese Parametersätze zu ziemlich ähnlichen *effInd*-Formen, mit der Folge, dass diese nur zu geringen Schwankungen bezüglich der Werte der Max-v-M-Sp führen.

Im Prinzip könnte diese Analyse für die Parametersätze 50 (a)–(d) auf die zugehörigen Druckverteilungen und v-M-Sp-Felder im Probenvolumen, die sich infolge des *effektiven Indenters* ergeben, ausgeweitet werden. Es lassen sich geringe Unterschiede in den Spannungsverteilungen finden, die allerdings nur wenig Einfluss auf den resultierenden Wert für das Max-v-M-Sp nehmen. Dieses soll hier nicht weiter vertieft werden, sondern es sei hierfür auf die eigene entsprechende Veröffentlichung verwiesen [60]. Schließlich wird deutlich, dass die manuelle Anpassung – trotz ihrer in einem gewissen Rahmen vorhandenen Subjektivität – offensichtlich zuverlässige Werte für die Fließgrenze liefert.

Im Folgenden wird der Einfluss der *effInd*-Formen auf die Kontaktdruckverteilungen (kurz: KontDrVert) für die bekannten Parametersätze {3;10;50 (a)} – für die Abhängigkeit von der MaxLast – betrachtet. Dazu wurden die KontDrVert entsprechend **Gl. (14)** berechnet und sind in Abhängigkeit von r/a in **Abb. 7** gezeigt.

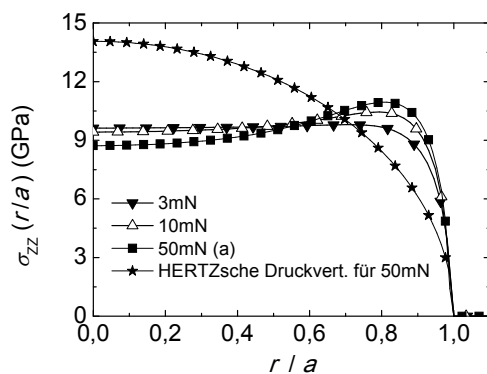


Abbildung 7. Darstellung der Kontaktdruckverteilungen infolge des *effektiven Indenters* (EHA-Konzept) für die untersuchten Eindrücke der Maximallasten von 3, 10 und 50 mN; Zum Vergleich ist außerdem die HERTZsche Kontaktdruckverteilung aufgetragen.

Zum Vergleich wurde die HERTZsche KontDrVert (vgl. Kap. 2.1.2), die in ihrer qualitativen Form von den anderen deutlich abweicht, aufgetragen. Im Hinblick auf die HERTZsche KontDrVert wird klar, dass die für die drei Lasten dargestellten Verteilungen als praktisch lastunabhängig anzusehen sind. Dies wird ebenso durch den konstanten m -Wert von $\sim 1,23$ untermauert (für HERTZ: $m = 1,5$). Zwischen den KontDrVert von 3, 10 und 50 (a) sind also nur geringfügige Änderungen, insbesondere in der Nähe des Kontaktrandes zu beobachten.

Interessanterweise ist neben der Härte – für die man es erwartet – ebenso die mittels des EHA-Konzepts bestimmte Fließgrenze unabhängig von der verwendeten MaxLast (vgl. **Tab. 6**). D. h. die Selbstähnlichkeit des Deformationsverhaltens beim BERKOVICH-Eindruck (siehe 2.5) spiegelt sich im EHA-Konzept in der Tatsache wider, dass mit zunehmender Last der *effektive Indenter* in seiner Größe zwar wächst, dabei aber seine Form beibehält. Letzteres steht im Einklang mit dem eben gefundenen Resultat, dass die Form der KontDrVert infolge des *effektiven Indenters* mittels des EHA-Konzepts praktisch von der MaxLast unabhängig ist

(siehe auch konstantes m von $\sim 1,23$). Das Wachsen des *effektiven Indenters* erfolgt in solcher Weise, dass der mittlere Kontaktdruck – die Härte – mit Erhöhung der Last konstant bleibt. Damit scheint die praktisch lastunabhängige Form der KontDrVert und deren konstanter mittlerer Kontaktdruck (Härte) zu solch einer v-M-Sp-Verteilung im Probenvolumen zu führen, dass mit zunehmender Last ein und derselbe Wert für die Fließgrenze erreicht wird.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die Auswertung mit einer *effInd*-Form beschrieben durch den Parametersatz $\{d_0; d_2; d_4; d_6\}$ des EHA-Konzepts mithilfe einer manuellen Anpassung zuverlässige Ergebnisse lieferte. Die Bestimmung der Fließgrenze lieferte für alle untersuchten Lasten praktisch ein und denselben Wert mit $(7,1 \pm 0,1)$ GPa. Bewusste signifikante Änderungen z. B. des d_0 -Werts um 10 und 100% mit anschließender Neuanpassung der restlichen Parameter resultierte in einer nur geringen Verschiebung der Fließgrenze hin zu einem Wert von $(7,2 \pm 0,1)$ GPa. Die manuelle Vorgehensweise ist trotz eines gewissen Grades an Willkürlichkeit offensichtlich geeignet zuverlässige Werte für die Fließgrenze zu liefern. Nichtsdestotrotz ist eine objektive, vollautomatische Anpassungsroutine zu bevorzugen.

4.1.2 Vergleich der Kontaktdruckverteilungen aus EHA mit denen des PHARRSchen Ansatzes

Die Ergebnisse für die Auswertung der Last-Tiefen-Kurven an Quarz, BK7, Silizium und Saphir für eine MaxLast von 50 mN sind in **Tabelle 7** aufgelistet. Die erhaltenen Härtewerte sind in guter Übereinstimmung zu solchen, die für diese Materialien von anderen Gruppen gemessen worden sind [14,23,61,62]. Die Anpassung der Entlastungskurve (40–98% der MaxLast) entsprechend $P = \alpha (h - h_f)^m$ lieferte Entlastungsexponenten von 1,23 für Quarz (siehe 4.1.1), währenddessen die Werte für BK7 bei 1,345 und für Saphir bei 1,45 liegen. Für Si ist eine gesonderte Betrachtung notwendig, da bei Entlastung ein *Pop-Out* (s. Kap. 7.1) auftritt und der m -Wert nicht in der üblichen Vorgehensweise ermittelt werden konnte. Hierfür war immer nur der Bereich der Entlastungskurve bis kurz vor Einsetzen des *Pop-Outs* zu verwenden. Somit wurde ein eingeschränkter Bereich, der typischerweise von ca. 50-98% reichte, verwendet. Der Exponent für die Mittelwertskurve folgt mit $m = 1,58$ und die Streuung für m aus den Einzelmessungen lag bei $\pm 0,05$.

Tabelle 7. Übersicht zu den untersuchten Materialien und Ergebnissen der OLIVER-PHARR-Methode inkl. m -Wert

Material	h_f/h_{\max}	$a_{O\&P}$ (μm)	H (GPa)	m
Quarz	0,488	1,368	8,60	1,23
BK7	0,526	1,460	7,50	1,345
Saphir	0,586	0,839	22,64	1,45
Silizium	0,553	1,241	10,3	$1,58 \pm 0,05$

Vergleich man die hier ermittelten Exponenten m mit Literaturdaten, so findet man eine gute Übereinstimmung für Quarz mit Werten zwischen 1,23 und 1,26 [17,30,61], für Saphir zwischen 1,39 und 1,53 [17,30,61], für BK7 mit 1,35 [30] und bei Si mit 1,42 [61]. Detaillierte Werte: siehe Anhang I.

Der nächste Schritt war die Bestimmung der *effInd*-Form und der zugehörigen Parametersätze $\{d_0; d_2; d_4; d_6\}$ unter Verwendung des EHA, bei dem die resultierenden d_i -Koeffizienten in **Tabelle 8** aufgeführt sind. Es hat sich für die untersuchten Materialien gezeigt, dass die Parametersätze sowie auch die Verhältnisse der einzelnen Koeffizienten untereinander verschieden sind und die RMS-Abweichung generell auf Werte <1 nm sank; insofern sollten sich deutliche Unterschiede in den KontDrVert finden lassen.

Tabelle 8. Übersicht zu den verwendeten Parametern des EHA-Konzepts einschließlich der erhaltenen Ergebnisse für die Fließgrenze $\sigma_{vM,Max}^{EHA}$ (zum Vergleich: Y – Wert der LPU-Messung aus Kap. 3.3.1)

Material	d_0 (μm)	d_2 (μm^3)	d_4 (μm^5)	d_6 (μm^7)	RMS (nm)	$\sigma_{vM,Max}^{EHA}$ (GPa)	Y (GPa)
FS	22	130	190	300	0,87	7,14	7,2
BK7 ¹⁰	22	3500	350	∞	0,136	5,96	6,0
Saphir	11,4	320	6000	∞	0,199	20,48	18,6
Silizium	14,8	∞	2000	∞	0,097	10,48	11,23

Zuvor sei noch auf einen Vergleich des sich für den *effektiven Indenter* ergebenden Kontaktradius (a_{EHA}) mit demjenigen, der sich direkt aus der Flächenfunktion für die jeweilige Kontakttiefe ergibt (bezeichnet mit $a_{O\&P}$), eingegangen. Das ist ein zusätzlicher Vergleich der seitens SCHWARZER [24] nicht geführt wurde. Die resultierenden Werte sind in **Tabelle 9** angegeben. Die Abweichung beider Kontaktradien ist für alle vier Materialien bei $\leq 4\%$ und könnte später als Indiz für die Plausibilität des gefundenen Parametersatzes $\{d_0; d_2; d_4; d_6\}$ im Rahmen einer routinemäßigen Auswertung von Last-Tiefen-Kurven mittels des EHA-Konzepts dienen.

Tabelle 9. Übersicht zu den Kontaktradien aus O&P-Methode und EHA-Konzept einschließlich deren Abweichung

Material	a_{EHA} (μm)	$a_{O\&P}$ (μm)	Abw. a (%)
Quarz	1,310	1,368	4
BK7	1,472	1,460	0,8
Saphir	0,867	0,839	3,6
Silizium	1,212	1,241	2,4

Im Folgenden sind die KontDrVert infolge des *effektiven Indenters* aus dem EHA und das ermittelte Max-v-M-Sp aufgeführt (**Abb. 8** bzw. **Tab. 8**). Zum besseren Vergleich der KontDrVert wurden diese auf den mittleren Kontaktdruck (Härte aus **Tab. 7**) normiert. Wie oben für Quarz diskutiert wurde, ist die KontDrVert im Kontaktzentrum eher flach (bei $\sim 1,0 \times p_m$) und deren Maximum wird nahe dem Kontaktrand mit $\sim 1,3 \times p_m$ erreicht. Für BK7 ist die KontDrVert ebenso ziemlich flach ($\sim 1,1 \times p_m$), zeigt aber kein ausgeprägtes Maximum. Für Saphir folgt eine Verteilung, die von $\sim 1,4 \times p_m$ kontinuierlich nach außen abfällt und an die HERTZsche KontDrVert erinnert (vgl. **Abb. 7**). Für Silizium ist die Situation vergleichbar

¹⁰ Die hier ermittelten d_i -Werte stimmen in guter Näherung mit den durch SCHWARZER [24] ermittelten Werten überein.

mit der des Saphirs, wobei der Druck von $\sim 1,55 \times p_m$ kontinuierlich nach außen abfällt. Diese Verteilung erinnert ebenso an die HERTZsche KontDrVert.

Die resultierenden Werte für das Max-v-M-Sp sind in **Tab. 8** zusammengefasst, in der die Werte mit den Referenzwerten aus Kap. 3.3.1 verglichen werden. Zusammenfassend zeigen die ermittelten Maxima eine gute Übereinstimmung bei Quarz, BK7, Si und Saphir – wie bereits schon in der Einleitung für diese Materialien ausgeführt worden ist. Lediglich für Si und Saphir fällt die Abweichung hier etwas höher aus als bei SCHWARZER [24].

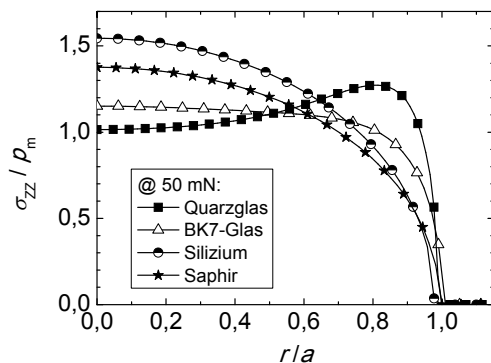


Abbildung 8. Darstellung der Kontaktdruckverteilungen infolge des *effektiven Indenters* unter Verwendung des EHA-Konzepts für BK7, Silizium, Quarzglas und Saphir bei einer Maximallast von 50 mN

Im nächsten Schritt werden die mittels des EHA erhaltenen KontDrVert mit denen verglichen, die man unter Verwendung von PHARRS Ansatz erhält. Solche eine Analyse wurde von SCHWARZER nicht veröffentlicht. Wie in Kap. 2.3 eingeführt, kann ausgehend von dem Exponenten m die wirkende KontDrVert infolge des *effektiven Indenters* berechnet werden. Hierfür wurde auf die Lösung von FU und CHANDRA [63] zurückgegriffen, wobei die gesamte Rechnung als Anhang II vorliegt. Es soll also nur die sich aus den m -Werten ergebende Form der KontDrVert interessieren. Dabei wurden die KontDrVert in normierter Form für verschiedene Indenterformen mit $z = B \times r^n$ für die zugeordneten Exponenten m im Bereich von 1,1–1,8 berechnet (siehe **Abb. 9**). Die KontDrVert für $m = 1,0$ wurde nach der Gleichung für den flachen Stempel [10] berechnet. Die hier erhaltenen KontDrVert stehen im Einklang mit denjenigen, die in CHUDOKA und JENNETT [30] gezeigt werden.

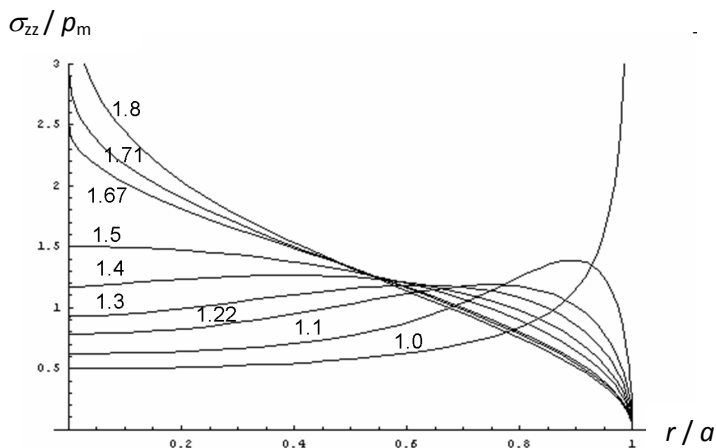


Abbildung 9. Darstellung der Kontaktdruckverteilungen in normierter Form für verschiedene Indenterformen lt. $z = B \times r^n$ bzw. der zugeordneten Exponenten m im Bereich von 1,1–1,8; Die Druckverteilung für den flachen Stempel mit $m = 1,0$ wurde nach [10] berechnet.

Generell ändern sich die $KontDrVert$ in Abhängigkeit des Exponenten m qualitativ sehr stark. Für $m \rightarrow 1$ nähert sie sich derjenigen an, die sich für den flachen Stempel ergeben würde: der Druck hat ein Minimum mit $\sim 0,5 \times p_m$ und strebt am Kontaktrand gegen unendlich. Für $m = 1,2$ ist ein Druck im Kontaktzentrum mit $\sim 0,8 \times p_m$ charakteristisch, der in Richtung des Kontaktrandes auf $\sim 1,2 \times p_m$ ansteigt. Wenn der m -Wert von 1,2 auf 1,5 ansteigt, nimmt der Wert im Kontaktzentrum von $\sim 0,8 \times p_m$ auf $1,5 \times p_m$ (für $m = 1,5$) zu. Gleichzeitig wandert das Maximum vom Kontaktrand in Richtung Kontaktzentrum. Für $m = 1,5$ erhält man dann die HERTZsche $KontDrVert$. Für m größer 1,5 nimmt der Druck im Kontaktzentrum immer weiter zu und nähert sich für $m \rightarrow 2$ unendlich an, was für den Kegel charakteristisch ist [10].

Vergleicht man die für die Exponenten m (siehe **Tab. 7**) berechneten $KontDrVert$ mit denjenigen, die sich direkt unter Verwendung des EHA-Konzepts ergeben haben, findet man eine sehr gute Übereinstimmung für die untersuchten Materialien (**Abb. 8, Abb. 9**). Man findet z. B. für die $KontDrVert$ des Quarz (EHA-Konzept) im Kontaktzentrum einen Druck von $\sim 1,0 \times p_m$ und ein Maximum von $\sim 1,3 \times p_m$ in der Nähe des Kontaktrandes, wie es sich für die $KontDrVert$ infolge des m mit Werten von $m = 1,2-1,3$ ergibt. Also eine sehr gute qualitative und auch quantitative Übereinstimmung. Betrachtet man das m mit 1,34 (für BK7), so findet man auch hier zwischen beiden $KontDrVert$ mit einem Druck von $\sim 1,1 \times p_m$ im Kontaktzentrum und einem nach außen hin konstanten Verlauf eine gute Übereinstimmung in qualitativer und auch quantitativer Weise. Ebenso folgen die für die Exponenten m von 1,45 (Saphir) und 1,58 (Si) berechneten $KontDrVert$ den Verläufen einschließlich der charakteristischen Kontaktdrücke, die sich mittels des EHA-Konzepts ergeben haben (vgl. Drücke im Kontaktzentrum: für Si mit $\sim 1,55 \times p_m$ und für Saphir mit $\sim 1,4 \times p_m$).

Letztendlich kann man für die hier untersuchten Materialien sagen, dass die mittels des EHA-Konzepts gefundenen *effInd*-Formen und $KontDrVert$ sehr plausibel sind, wenn man diese mit denjenigen vergleicht, die sich für die PHARRSche Formulierung ergeben haben (d. i. m). Damit kann man sagen, dass der Exponent der Entlastungskurve m und die daraus folgende $KontDrVert$ sehr gut zur Kontrolle und als Anhaltspunkt verwendet werden können, um zu prüfen, ob die aus dem EHA erhaltenen *effInd*-Formen und $KontDrVert$ physikalisch plausibel sind.

4.2 EHA-Konzept angewandt auf FEM-simulierte Daten

Der folgende Teil umfasst die Ausführungen zu den Untersuchungen der mittels FEM-simulierten Eindrucksversuche. Die auszuwertenden Last-Tiefen-Kurven wurden für den äquivalenten konischen Ersatzindenter und ein variiertes Verhältnis von E/Y mit 10, 20 und 36 für ein elastisch-idealplastisches Materialverhalten berechnet. Die mittels des EHA-Konzepts bestimmte Fließgrenze wurde zu den Eingabewerten der FEM-Rechnung verglichen.

4.2.1 Simulationsergebnisse

Die für ein E/Y -Verhältnis von 10 erhaltene Last-Tiefen-Kurve ist als Beispiel in **Abb. 10** gezeigt. Die MaxLast belief sich auf $P_{\max} = 22$ mN, die elastische Entspannung lag bei $h_e = 225$ nm und die Resteindringtiefe bei $h_f = 175$ nm. Der sich ergebende Härtewert wurde aus MaxLast und Kontaktfläche zu 10,9 GPa berechnet. Plastisches Verhalten beim Eindruck eines kegelförmigen Indenters in ein Massivmaterial im Sinne einer voll ausgebildeten plastischen Zone¹¹ zeigt sich in einem Exponenten der Belastungskurve $P \propto h^\kappa$ von $\kappa \sim 2$ [12]. Eben dieses kann man nutzen, um die berechneten FE-Kurven auf Plausibilität bzgl. des plastischen Fließens zu prüfen. Die Anpassung dieses Zusammenhangs an die Belastungskurve lieferte ein $\kappa = 1,96$ (**Abb. 10**), das in guter Übereinstimmung zu dem zu erwartenden Wert von 2 steht. Die Anpassung der Entlastungskurve mittels $P = \alpha (h - h_f)^m$ lieferte ein $m = 1,31$ (**Abb. 10**). Analog wurden die Last-Tiefen-Kurven für E/Y von 20 und 36 analysiert. Die resultierenden Werte sind in **Tabelle 10** für alle drei E/Y aufgeführt. Die restlichen Exponenten m liegen bei 1,20 ($E/Y = 20$) und bei 1,14 ($E/Y = 36$). Die Härtewerte im Vergleich zur Eingabe-fließgrenze – Verhältnis H/Y – ergaben: 1,6 ($E/Y = 10$); 2,0 ($E/Y = 20$) und 2,3 ($E/Y = 36$).

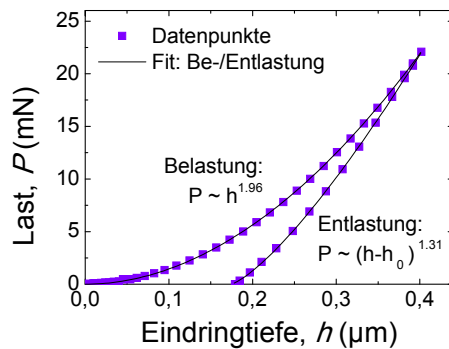


Abbildung 10. FE-simulierte Last-Tiefen-Kurve; Der Belastungszweig konnte mit ausreichender Genauigkeit durch den Potenzansatz $P \propto h^\kappa$ mit einem Exponenten von $\kappa = 1,96$ beschrieben werden, der Entlastungszweig folgte dem Potenzansatz mit $P = \alpha (h - h_f)^m$ und einem Exponenten von $m = 1,31$.

Tabelle 10. Ergebnisse der FEM-Rechnungen für die untersuchten elastisch-idealplastischen Materialien

E/Y	h_f/h_{\max}	H (GPa)	H/Y	m
10	0,44	10,9	1,6	1,31
20	0,62	0,3	2,0	1,20
36	0,74	4,7	2,3	1,14

Die berechneten Last-Tiefen-Kurven sind in normierter Form in **Abb. 11 a** aufgetragen. Es wird deutlich, dass die Belastungszweige deckungsgleich übereinander liegen. Weiter folgt mit zunehmenden E/Y eine abnehmende elastische Entspannung während der Entlastung. Ausgedrückt im Verhältnis von h_f/h_{\max} bedeutet dieses eine Zunahme von 0,44 auf 0,74.

¹¹ Voll ausgebildete Zone steht dafür, dass die plastische Zone die Kontaktfläche zum Indenter erreicht hat und der mittlere Kontaktdruck bei weiterem Eindringen des Indenters konstant bleibt; damit stellt der mittlere Kontaktdruck die materialspezifische Härte dar (nur wenn keine Verfestigung auftritt).

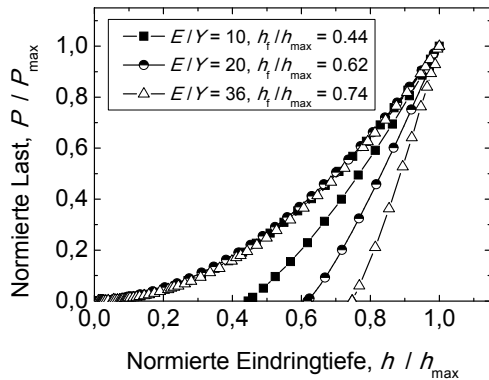


Abbildung 11 a. FE-Ergebnis: Last-Tiefen-Kurven für verschiedene E/Y -Verhältnisse (für bessere Darstellung in normierter Form)

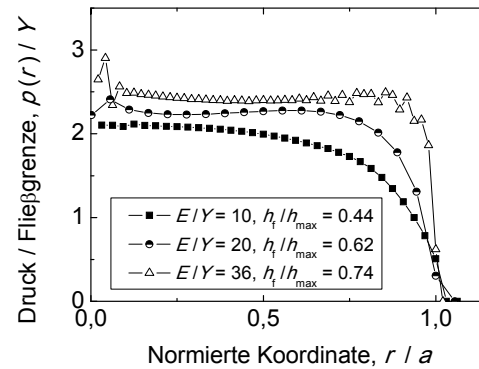


Abbildung 11 b. FE-Ergebnis: Druckverteilung im Punkt der Maximallast für verschiedene E/Y -Verhältnisse (für bessere Darstellung in normierter Form)

Die sich im Punkt der Maximallast ergebenden KontDrVert infolge der elastisch-plastischen Deformation sind in **Abb. 11 b** in normierter Form dargestellt. Die sich für E/Y von 36 ergebende Form ist relativ flach, wohingegen diejenige für E/Y von 10 in der Kontaktmitte ein deutliches Maximum und einen kontinuierlichen Abfall nach außen hin aufweist. Diese Verteilung ähnelt in einem gewissen Sinne der HERTZschen KontDrVert. Diejenige, die sich für E/Y von 20 ergeben hat, liegt zwischen denjenigen beiden für E/Y von 10 und 36. Deutlich wird an dieser Darstellung der qualitative und quantitative Unterschied der Verteilung in Abhängigkeit dieses E/Y -Verhältnisses. Vergleicht man die Verteilungen aus **Abb. 11 b** mit denjenigen, die PHARR *et al.* in 2002 [23] für ähnliche E/Y erhalten hatte, so findet man eine sehr gute Übereinstimmung.

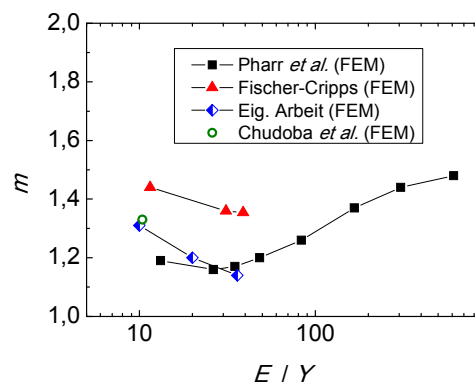
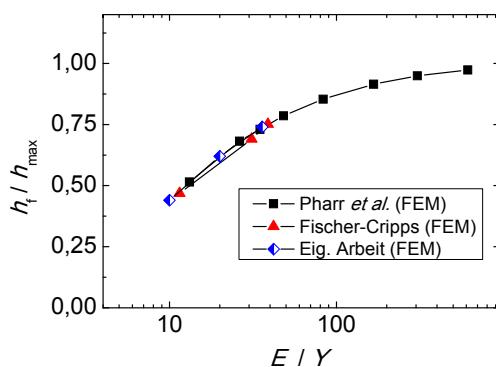


Abbildung 12. Vergleich der FEM-Ergebnisse zu FE-Daten anderer Gruppen, sowohl **a** (links) anhand des Verhältnisses h_t/h_{\max} über E/Y und **b** (rechts) anhand des Exponenten m über E/Y

Neben diesen KontDrVert lassen sich auch die h_t/h_{\max} -Verhältnisse sowie die Exponenten m zu denen von PHARR *et al.* [23], FISCHER-CRIPPS [61] und CHUDOBA *et al.* [30] vergleichen. Diese Werte sind in den **Abb. 12 a** und **b** über dem Verhältnis von E/Y aufgetragen. In **Abb. 12 a** wird deutlich, dass alle h_t/h_{\max} -Werte auf einer Kurve liegen und kontinuierlich mit E/Y zunehmen. Die Situation ist anders für die m -Werte (**Abb. 12 b**): Die Werte der vorliegenden

Arbeit, die von PHARR *et al.* [23] und die von CHUDOKA *et al.* [30] stimmen praktisch überein, wohingegen dies für die Werte von FISCHER-CRIPPS [61] nicht zutrifft. Seine Werte sind bei entsprechendem E/Y mit $\sim 1,4$ deutlich höher als die anderen.

Eine weitere Prüfung auf Plausibilität der FE-Simulationsergebnisse wird im Folgenden vorgenommen: Für idealplastische Materialien – wie hier für die Simulation angesetzt – sollte das Eindringverhalten in Form des Verhältnisses H/Y den Vorhersagen des *Expanding-Cavity*-Modells für BERKOVICH-Eindrücke folgen. Unter Kapitel 2.5 wurde solch ein Zusammenhang für H/Y als Funktion des Verhältnisses E/Y eingeführt und dieses ist in **Abb. 13** aufgetragen. Ebenso sind die ermittelten H/Y der eigenen FE-Rechnung (**Tab. 10**) als auch die entsprechenden Werte von PHARR *et al.* [23] und FISCHER-CRIPPS [61] ergänzt (genaue Werte: Anhang I). Es wird deutlich, dass die erhaltenen H/Y für E/Y von 10, 20 und 36 sehr gut mit der Vorhersage übereinstimmen. Gleiches gilt für die Werte von PHARR *et al.* und FISCHER-CRIPPS.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die hiesigen FE-Simulationen und deren Ergebnisse in Form von H/Y , des Entlastungsexponenten m sowie der KontDrVert in praktischer Übereinstimmung mit denen anderer Gruppen stehen. Die Tatsache, dass die H/Y -Verhältnisse den theoretischen Vorhersagen des *Expanding-Cavity*-Modells folgen, unterstützt die Plausibilität dieser Simulationen zusätzlich.

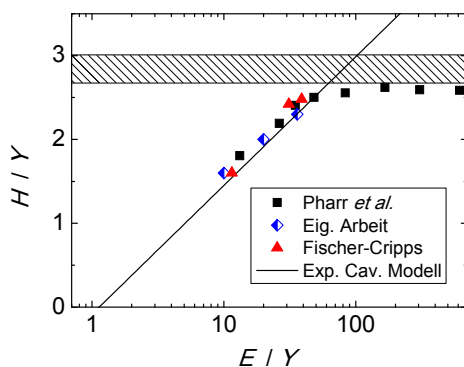


Abbildung 13. FE-Resultate in Form H/Y über E/Y und Vergleich zur Vorhersage des *Expanding-Cavity*-Modells lt. **Gl. (19)**. Zusätzlich ist die TABOR-Relation angegeben (schraffierter Bereich).

Abschließend sind in den **Abbildungen 14 a, c und e** die v-M-Sp-Felder für die elastisch-plastische Deformation im Punkt der Maximallast in Abhängigkeit der E/Y gezeigt sowie die zugehörigen plastischen Zonen repräsentiert durch die plastische Dehnung (vgl. **Abb. 14 b, d und f**). Die Verwendung der plastischen Dehnung gestattet eine bessere Unterscheidung zwischen den plastischen Zonen und dem elastisch verspannten Bereich, als wie dieses in den zugehörigen v-M-Sp-Feldern möglich ist. In den orange/roten Bereichen der v-M-Sp-Felder wurde die Fließgrenze überschritten, so dass innerhalb dieses Bereiches die v-M-Sp durch plastisches Fließen auf dem Niveau der Fließgrenze Y gehalten wurde. In dem die roten Bereiche umgebenden Volumen ist die v-M-Sp deutlich kleiner als die Fließgrenze und das Material ist elastisch verspannt. Vergleicht man die Ausdehnung der plastischen Zone für die verschiedenen E/Y , so sieht man, dass für den Wert von 10 die plastische Zone nicht die gesamte Kontaktfläche ausfüllt. Es gibt einen Bereich indem sich elastisch verspanntes Material

im Kontakt mit dem Indenter befindet (äußerer Bereich der Kontaktfläche). Die plastische Zone nimmt in ihrer Ausdehnung mit steigendem E/Y zu und bedeckt erst für E/Y von 36 die gesamte Kontaktfläche. Solch ein Verhalten steht in Übereinstimmung mit Beobachtungen verschiedener Literaturstellen [31,37,64,65].

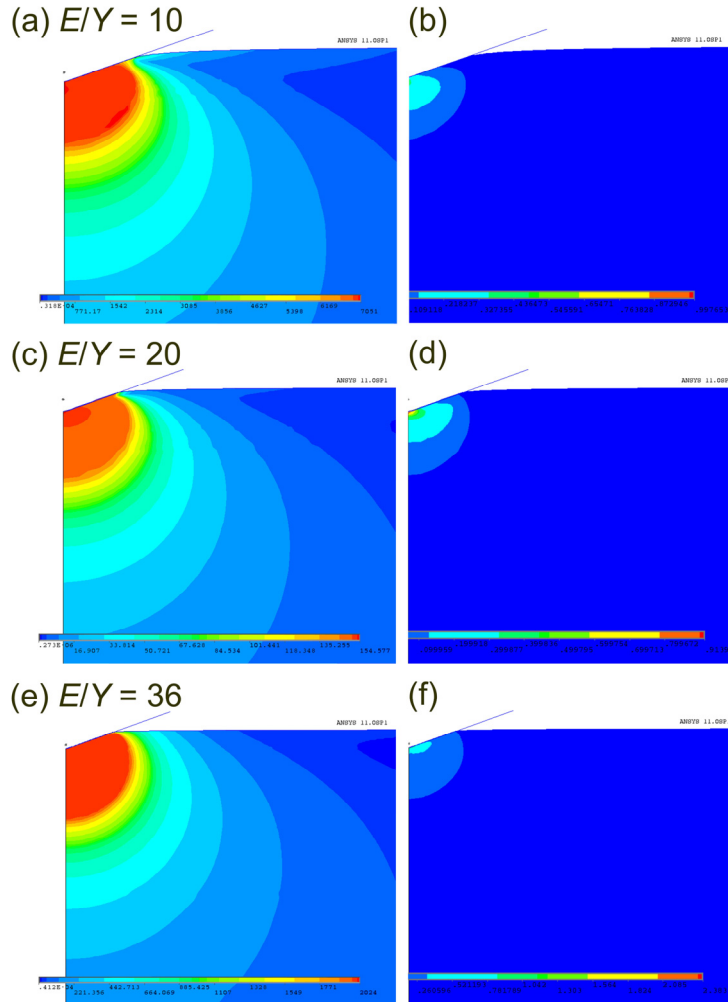


Abbildung 14 a–f. Elastisch-plastisches Feld in Abhängigkeit der E/Y -Werte im Punkt der Maximallast der FEM-Simulationen (a, c, e: VON-MISES-Spannung b, d, f: plastische Dehnung)

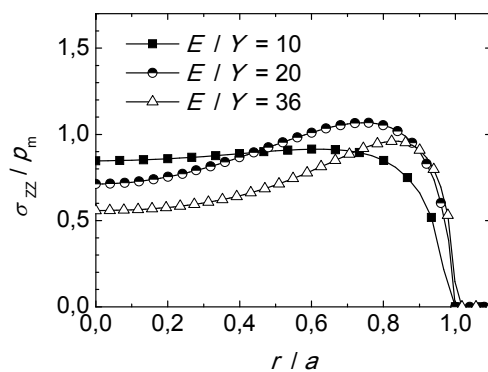
4.2.2 Auswertung der FE-Daten mittels des EHA-Konzepts

Die Auswertung der Entlastungskurven und die Bestimmung der *effInd*-Form mithilfe des EHA-Konzepts wurden in analoger Weise wie für die experimentellen Messkurven vorgenommen. Für die Kurve mit E/Y von 10 wurden beispielsweise folgende Parameter ermittelt: $d_0 = 15 \mu\text{m}$, $d_2 = 20 \mu\text{m}^3$, $d_4 = 40 \mu\text{m}^5$ und $d_6 = 250 \mu\text{m}^7$. Es ist ersichtlich, dass dieser d_i -Parametersatz zusätzlich zu dem parabolischen Term mit r^2 ebenso Terme höherer Ordnung beinhaltet, die wiederum die Form des *effektiven Indenters* deutlich beeinflussen und zu dem ermittelten Exponenten m von 1,31 korrelieren. Die Parametersätze für E/Y von 10, 20 und 36 sind in **Tabelle 11** angegeben.

Tabelle 11. Übersicht zu den Ergebnissen des EHA-Konzepts angewandt auf die FE-Daten

E/Y	$d_0 / d_2 / d_4 / d_6$	a_{FE} (μm)	a_{EHA} (μm)	Abw. a (%)	$\sigma_{vM,Max}^{EHA}$ (GPa)	Y (GPa)	Abw. Y (%)
10	15 / 20 / 40 / 250	0,800	0,893	11,6	6,95	7,0	0,7
20	1000 / 2,1 / 2,1 / ∞	0,446	0,469	5,2	0,198	0,15	32
36	380 / ∞ / 180 / ∞	1,213	1,380	13,8	2,73	2,0	37

Von diesen ermittelten Parametersätzen ausgehend wurde im Anschluss daran die KontDrVert infolge der elastischen Spannungen durch den *effektiven Indenter* berechnet. Diese KontDrVert sind in **Abb. 15** in normierter Form aufgetragen. Betrachtet man diejenige für E/Y von 10, so findet man einen recht flachen Verlauf mit einem leichten Anstieg in Richtung des Kontaktrandes. Dieses ist in völliger Übereinstimmung mit dem Exponenten m von 1,31 und dem Beitrag der höheren r^i -Terme (vgl. auch Kap. 4.1.2). Hingegen sind die KontDrVert für E/Y von 20 und 36 qualitativ verschieden und weisen ein deutliches Minimum im Kontaktzentrum sowie ein ausgeprägtes Maximum nahe dem Kontaktrand auf. Auch dieses ist wieder in völliger Übereinstimmung zu den zugehörigen m -Werten mit 1,20 und 1,14. Beispielsweise liegt der Druck im Kontaktzentrum für E/Y von 36 ($m = 1,14$) mit $\sim 0,55 \times p_m$ nahe dem typischen Druck, der sich für eine *Flat-Punch*-Geometrie ($m = 1$) mit $0,5 \times p_m$ einstellen würde. Die hier gefundenen KontDrVert infolge des *effektiven Indenters* können damit qualitativ in zwei Gruppen unterteilt werden: zum einen in diejenigen, die einen im Wesentlichen konstanten Druck über der Kontaktfläche ($m = 1,31$) aufweisen und in diejenigen mit einem deutlichen Minimum im Kontaktzentrum und einem ausgeprägten Maximum in der Nähe des Kontaktrandes ($m = 1,14/1,2$).

**Abbildung. 15.** Kontaktdruckverteilungen infolge des *effektiven Indenters* (mittels des EHA-Konzepts) für $E/Y = 10, 20$ und 36

Diese beiden eben genannten typischen Gestalten von KontDrVert zeigen sich auch in den zugehörigen elastischen v-M-Sp-Verteilungen infolge des *effektiven Indenters* – siehe **Abb. 16 a–c**: Die *effInd*-Formen für ein $m = 1,14$ und $1,20$ ähneln der Form eines *Flat-Punchs* mit „abgerundeten Ecken“. Folglich wird sich das v-M-Sp-Feld demjenigen v-M-Sp-Feld annähern, wie es sich für einen idealen *Flat-Punch* ergeben würde. Für den idealen *Flat-Punch* gehen die Radial- und Normalkomponente der Spannung (σ_r, σ_z) bei elastischer Deformation theore-

tisch gegen ∞ (Singularität) und sind im restlichen Probenvolumen immer kleiner. Damit würde das Max-v-M-Sp immer am Kontaktrand erreicht werden. Bei den hier untersuchten Fällen für $E/Y = 20$ und 36 sieht man diesen Einfluss sehr deutlich an dem lokal begrenzten Gebiet nahe dem Kontaktrand – siehe **Abb. 16 b** und **c** –, indem das Max-v-M-Sp erreicht wird. Für ein E/Y von 10 ($m = 1,31$) bildet sich ein breites v-M-Sp-Plateau aus (**Abb. 16 a**), das sich von einer Tiefe gleich halber Kontaktradius in Richtung Kontaktrand erstreckt.

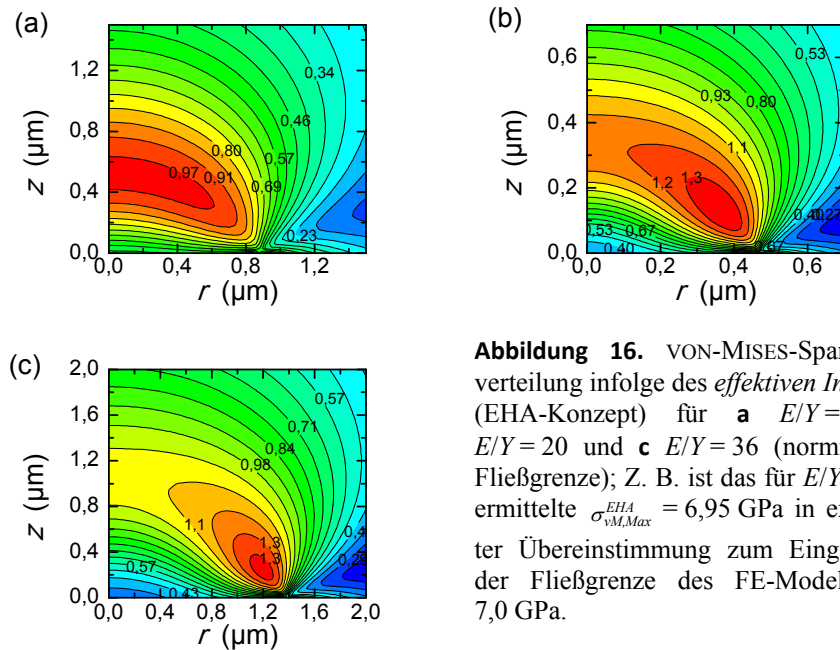


Abbildung 16. VON-MISES-Spannungsverteilung infolge des *effektiven Indenters* (EHA-Konzept) für **a** $E/Y = 10$, **b** $E/Y = 20$ und **c** $E/Y = 36$ (normiert auf Fließgrenze); Z. B. ist das für E/Y von 10 ermittelte $\sigma_{vM,Max}^{EHA} = 6,95$ GPa in exzellenter Übereinstimmung zum Eingabewert der Fließgrenze des FE-Modells von $7,0$ GPa.

Hieran wird deutlich, dass sich entsprechend der elastisch-plastischen Eigenschaften des Materials (E, Y) mit zugehörigen elastisch-plastischen Deformationsfeld eine bestimmte *effInd*-Form aus der Entlastung ergibt, die wiederum eine zugeordnete Gestalt der effektiven v-M-Sp-Verteilung bewirkt; d. h. das effektive v-M-Sp-Feld infolge des *effektiven Indenters* ist auf das elastisch-plastische Eindrucksverhalten des Materials sensitiv. Die resultierenden Max-v-M-Sp ($\sigma_{vM,Max}^{EHA}$) sind in **Tabelle 11** angegeben. Der Wert von $6,95$ GPa für E/Y von 10 weicht nur um $0,7\%$ von dem Eingabewert der Fließgrenze Y mit 7 GPa ab. Solch eine gute Übereinstimmung lässt sich allerdings nicht für die beiden E/Y von 20 und 36 finden, bei denen die Abweichungen bei 32 und 37% liegen. Das Max-v-M-Sp infolge des *effektiven Indenters* ist um die eben genannte Abweichung größer als die verwendeten Eingabewerte für Y .

Im folgenden Teil werden einige Betrachtungen angestellt, die die unterschiedlichen Verhältnisse beim Eindruck in Materialien mit E/Y von 10 , 20 und 36 näher beleuchten und verständlich machen, weshalb offenbar nur für E/Y von 10 eine gute Übereinstimmung bezüglich der durch das EHA-Konzept ermittelten Fließgrenze zu finden war.

4.2.3 Vergleich der Druckverteilungen im Punkt der Maximallast aus FEM mit denen des EHA-Konzepts

Die mittels des EHA-Konzepts gewonnenen *effInd*-Formen und zugehörigen (elastischen) *KontDrVert* sind für die FE-simulierten Entlastungskurven in plausibler Übereinstimmung zu denjenigen, die sich aus den Exponenten m mit 1,14; 1,20 und 1,31 ergeben. Diese m -Werte in Verbindung mit dem entsprechenden E/Y sowie die *KontDrVert* während der *elastisch-plastischen Deformation bei erstmaliger Belastung* sind ebenso in praktischer Übereinstimmung zu den Simulationsergebnissen von z. B. PHARR *et al.* [23].

Vergleicht man diese letztgenannten „wahren“ *KontDrVert* im Punkt der *MaxLast* zu denjenigen (elastischen) *KontDrVert* infolge des *effektiven Indenters* (EHA-Konzept), findet man deutliche Unterschiede (vgl. **Abb. 11 b** und **15**): die „wahre“ *KontDrVert* für E/Y von 10 besitzt ein Maximum im Kontaktzentrum und fällt kontinuierlich nach außen ab. Diese erinnert an eine HERTZsche *KontDrVert*, wobei die (elastische) *KontDrVert* (EHA-Konzept) eher konstant ist. Eine analoge Betrachtung ließe sich auch für E/Y von 20 und 36 anstellen.

Wenn man sich die Ausdehnung der plastischen Zone für die drei untersuchten E/Y betrachtet, ist in Kap. 4.2.1 festgestellt worden, dass die plastische Zone erst für $E/Y = 36$ die gesamte Kontaktfläche vom Kontaktzentrum bis zum Kontaktrand ausfüllt. Diese Tatsache erklärt sehr gut, weshalb sich Unterschiede in den „wahren“ *KontDrVert* zwischen den verschiedenen E/Y ergeben haben. Wenn der kegelförmige Indenter eindringt (elastische Deformation), entsteht unter der Indenterspitze eine enorm hohe elastische Druckspannung, der kein gewöhnliches Material standhalten kann. Wenn die Druckspannung einen für das Material charakteristischen Kontaktdruck überschreitet, beginnt das Material unter dem Indenter plastisch zu fließen. Das Material fließt solange, bis sich ein Gleichgewicht (GGW) zwischen Indenter und Probe eingestellt hat – der mittlere GGW-Druck ist die Härte. Dieses ist für alle drei E/Y prinzipiell gleich.

Ein Unterschied besteht jedoch darin, dass der Widerstand des Materials bei Ausbreitung der plastischen Zone unterschiedlich ist bzw. dass sich die Anteile zwischen elastischer und plastischer Deformation des Probenmaterials infolge des Eindringens des Indenters unterschiedlich einstellen. Bei dem Material mit E/Y von 10 ist der Anteil der elastischen Deformation an der Gesamtdeformation wesentlich höher, da dieses maximale (elastische) Dehnungen von bis zu 10% ertragen kann, bevor es plastisch zu fließen beginnt. Das Material mit E/Y von 36 kann eine maximale elastische Dehnung von 2,8% ertragen, also um einen Faktor 3,6 weniger. Damit ist bei diesem Material der Anteil der plastischen Deformation wesentlich höher, da weniger Gesamtdeformation durch eine elastische Verspannung des Materials kompensiert werden kann. Das stellt den unter Kap. 2.5 eingeführten *Constraint-Effekt* dar, der sehr stark von E/Y abhängt. Im Ergebnis führt dieses dazu, dass die plastische Zone bei E/Y von 10 ein geringeres Ausmaß einnimmt und nicht die volle Kontaktfläche ausfüllt; innerhalb der Kontaktzone existiert ein Bereich nahe des Kontaktrandes, indem noch ein elastischer Kontakt zwischen Indenter und Probe besteht (der kritische Kontaktdruck ist dort

nicht überschritten). Für den Fall $E/Y = 36$ ist die plastische Zone weiter ausgedehnt und füllt die Kontaktfläche voll aus; der kritische Kontaktdruck wurde innerhalb der gesamten Kontaktfläche überschritten. Ein entsprechender Zustand zwischen diesen beiden Fällen stellt sich für E/Y von 20 ein.

Dieses Verhalten dieser „wahren“ KontDrVert wird noch einmal deutlich, indem man die Grenzfälle, die sich für $E/Y \rightarrow 0$ bzw. $E/Y \rightarrow \infty$ ergeben, betrachtet (in **Abb. 17**): Für Ersteres ergibt sich die durchgezogene Linie, der *rein elastische* Fall (*elastischer* Kontakt des kegelförmigen Indenters mit einem Halbraum), wohingegen für *rein plastisch* die eingetragene gestrichelte Linie mit einem nahezu linearen Anstieg des Drucks vom Kontaktrand in Richtung Zentrum gilt¹² – siehe z. B. JOHNSON [44].

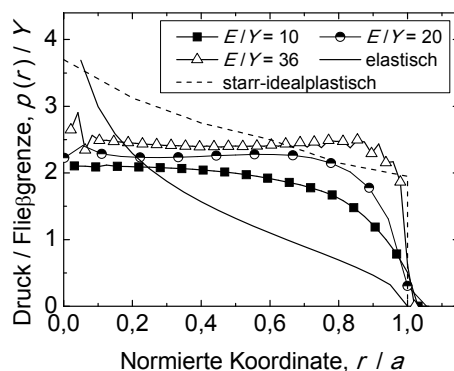


Abbildung 17. Vergleich der Druckverteilungen im Punkt der Maximallast für die FE-Rechnung, also „wahre“ Druckverteilung infolge elastisch-plastischer Deformation; ebenso Vergleich zu Grenzfällen für E/Y gegen unendlich und für E/Y gegen null

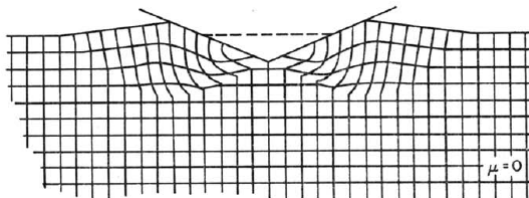


Abbildung 18. Deformationsfeld für Körper mit unendlich steifem, idealplastischen Verhalten (*slip line field theory*) aus JOHNSON 1970 [66]

In den Last-Tiefen-Kurven äußert sich ein $E/Y \rightarrow 0$ in einem $h_f/h_{\max} \rightarrow 0$ und ein $E/Y \rightarrow \infty$ in einem $h_f/h_{\max} \rightarrow 1$. D. h. für *rein plastische* Fälle gibt es keine elastische Entspannung des Probenmaterials bei Entlastung. Letzteres Regime wird sehr gut durch das *Slip-Line-Field-Modell* [44,66] – siehe **Abb. 18** – beschrieben, bei der das durch den eingedrungenen Indenter verdrängte Material nach außen fließen (*Pile-Up*) muss, da es nicht durch elastische Verspannung des umgebenden Materials kompensiert werden kann. Hieraus folgt ein festes Verhältnis von $H/Y \rightarrow 3$ (siehe Kap. 2.5).

Anhand der „wahren“ KontDrVert wird also in plausibler Weise deutlich, dass sich in dieser das gesamte Eindrucksverhalten des Materials (E/Y) bei Belastung sowie die Rolle des *Constraints* widerspiegelt. Nimmt die Wirkung des *Constraints* zu (mit größerem E/Y), reicht es

¹² Hier ist es so, dass bei dieser KontDrVert das *Pile-Up* (mit Vergrößerung der Kontaktfläche) in der Analyse berücksichtigt wurde.

aus die reine Materialumlagerung (*slip-line field*) zu betrachten [45] und der Anteil der elastischen Deformation (elastische Verspannung des Materials) an der Gesamtdeformation nimmt ab.

Der Unterschied zwischen diesen „wahren“ KontDrVert im Punkt der MaxLast und denjenigen, die man im Rahmen des EHA-Konzepts erhält – die für sich beide plausibel sind –, wird durch den unterschiedlichen physikalischen Informationsgehalt verständlich. Erstere spiegeln das gesamte elastisch-plastische Feld wider. Dagegen spiegelt sich beim *effektiven Indenter* nur dasjenige elastische Feld in der KontDrVert wider, das im Rahmen der elastischen Deformation die Entlastungskurve beschreibt (siehe 2.3). Insofern müssen beide KontDrVert nicht übereinstimmen.

Aufgrund der Änderung des Eindrucksverhaltens des Materials mit zunehmendem E/Y scheint die Voraussetzung, dass der Einfluss von Restspannungen infolge der stattgefundenen plastischen Deformation auf das effektive elastische Spannungsfeld im Punkt der Maximallast vernachlässigbar ist und dass der Anteil der elastischen Deformation an der Gesamtdeformation (oder dass der Anteil der *elastischen Indenterspannungen*) während des Eindrucks dominiert, nicht mehr in allen Fällen erfüllt zu sein. Der Fließzustand des Materials unter dem Indenter kann dann nicht mehr adäquat durch das (effektive) Spannungsfeld des *effektiven Indenters* angenähert werden. Infolgedessen versagt dieses Konzept bei E/Y von 20 und 36. Der *Constraint*-Effekt legt nahe, dass nur für E/Y von ~ 10 das sich ergebende effektive elastische Feld zur Modellierung der physikalischen Kontaktsituation im Punkt der MaxLast geeignet ist.

Damit wird im Rahmen dieser Ergebnisse die von SCHWARZER [24] *ad hoc* formulierte Voraussetzung für die Anwendbarkeit des EHA-Konzepts in der Form (siehe Kap. 2.4.1), dass *das durch den Indenter hervorgerufene elastische Spannungsfeld während des Eindrucks* (Anteil der elastischen Deformation an der Gesamtdeformation) *das Kontaktregime dominieren und der Einfluss von Restspannungen infolge der plastischen Deformation auf das resultierende elastische Spannungsfeld gering sein muss*, erstmalig mit einem konkreten physikalischen Bild – dem *Constraint*-Effekt – untermauert.

Interessanterweise steht o. g. im gewissen Widerspruch dazu, dass eigentlich im experimentellen Bereich wie bei dem einkristallinen Saphir und Si mit einem E/Y von ~ 20 das EHA-Konzept trotzdem anwendbar war. Dieses liegt vermutlich an dem in der FE-Simulation verwendeten idealen Kontinuum mit einer VON-MISES-Fließbedingung und wird allerdings erst unter Kap. 7.1 diskutiert.

5 GRUNDLEGENDE UNTERSUCHUNGEN ZUR ANWENDUNG DES EHA-KONZEPTS FÜR DÜNNE SCHICHTEN

Gegenstand sind die Untersuchungen zur Entwicklung eines Verfahrens auf Grundlage des EHA-Konzepts zur Ermittlung des E-Moduls und der Fließgrenze von dünnen Schichten an ausgewählten Beispielen. Ausgehend von der Beobachtung einer guten Übereinstimmung zwischen $\sigma_{vM,Max}^{EHA}$ mit Y für DLC und BCN (Kap. 1.2) wurden zuerst SiO₂-, α -C:H- und SiC:H-Schichten in Kap. 5.1 untersucht, mit denen unterschiedliche Verhältnisse bzgl. der E-Moduln zwischen Schicht und Substrat sowie auch der Fließgrenze vorliegen. Hierbei wurden immer die Werte aus dem *Kugeleindrucksversuch* mit denen des EHA-Konzepts verglichen. Außerdem wurde besonderes Augenmerk auf den Dünnschichtcharakter der Proben gelegt, indem das EHA-Konzept für unterschiedliche Eindringtiefe-Schichtdicke-Verhältnisse analysiert wurde. Anschließend wurden in Kap. 5.2 α -C:H-Schichten einer Probenserie herangezogen, bei der die mechanischen Eigenschaften zuvor gezielt durch geeignete Variation der Abscheidebedingungen verändert worden sind. Die in 5.1 erarbeitete Verfahrensweise galt es anhand dieses Probensatzes zu verifizieren, konkret hieß dass, ob das EHA-Konzept die herstellungsbedingten Änderungen der mechanischen Schichteigenschaften entsprechend liefert.

5.1 Messungen an SiO₂-, α -C:H- und SiC:H-Schichten: Ermittlung von E und Y in Abhängigkeit des Eindringtiefe-Schichtdicke-Verhältnisses und die Rolle des Substrats

5.1.1 Ergebnisse der Kugel- und BERKOVICH-Eindrucksmessungen

Rein elastische Messungen mit Kugellindern vom Radius 3,7 μ m (SiO₂, α -C:H); 4,35 μ m (SiC:H) und 8,5 μ m (SiO₂) wurden zur Ermittlung der E-Moduln der Schichten durchgeführt. Die Anpassungen der theoretischen Last-Tiefen-Kurven an die gemessenen erfolgte mit einer mittleren quadratischen Abweichung von <1 nm über den gesamten Tiefenbereich hinweg. Die einzelnen Werte sind in **Tabelle 12** aufgelistet. Die resultierenden E-Moduln lagen bei (75,3 \pm 4,0) GPa für SiO₂, bei (170 \pm 5) GPa für α -C:H sowie bei (26,2 \pm 0,8) GPa für SiC:H; diese Werte werden im Weiteren als Referenzgrößen verwendet.

Tabelle 12. Übersicht zu den Ergebnissen der *Kugeleindrücke* für die Schichtmaterialien.

Schicht	R_{ind} (μ m)	E_{elast} (GPa)	P_{krit} (mN)	Y_{LPU} (GPa)
SiO ₂	3,7	73,7 \pm 2,5	13,5 \pm 1,6	7,6 \pm 0,5
	8,5	76,7 \pm 1,9	45,4 \pm 7,9	7,4 \pm 0,5
α -C:H	0,78	-	3,0 \pm 0,6	17,2 \pm 1,3
	3,7	170 \pm 5	-	-
SiC:H	1,78	-	1,76 \pm 0,26	3,50 \pm 0,20
	4,35	26,2 \pm 0,8	3,6 \pm 0,3	2,84 \pm 0,12

Die LPU-Messungen zur Ermittlung der Fließgrenze (s. Kap. 3.2.3) wurden mit Kugellindern vom Radius 3,7 μ m und 8,5 μ m (für SiO₂) sowie 0,78 μ m für α -C:H vorgenommen. Die einzelnen Ergebnisse sind ebenso in **Tabelle 12** enthalten. Die resultierende Fließgrenze für SiO₂ ergab einen Wert von (7,5 \pm 0,6) GPa und für α -C:H einen Wert von

($17,2 \pm 1,3$) GPa. Im Falle des SiC:H ergaben die Messungen mit beiden Radien (4,35 und 1,78 μm) Werte von ($2,84 \pm 0,12$) GPa und ($3,50 \pm 0,20$) GPa. Für die weitere Diskussion wird der Mittelwert mit $Y_{\text{LPU}} = (3,2 \pm 0,7)$ GPa verwendet.

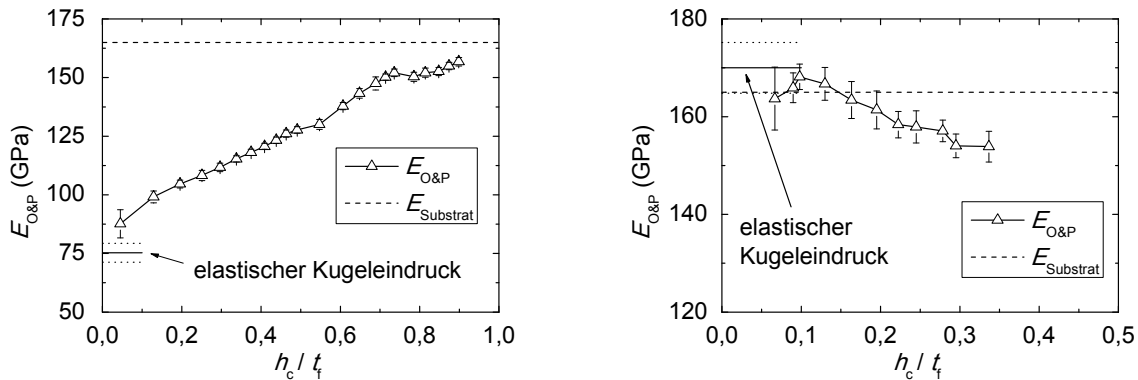


Abbildung 19. Effektiver E-Modul ($E_{\text{O\&P}}$) der BERKOVICH-Messung für die **a** (links) SiO_2 -Schicht und **b** (rechts) $a\text{-C:H}$ -Schicht. Zum Vergleich sind die Ergebnisse der *Kugeleindrücke* für die Schichten sowie der Wert für das Silizium-Substrat eingezeichnet.

Im Folgenden sind die Ergebnisse der BERKOVICH-Eindrücke aufgeführt, die später für die Auswertung mit dem EHA-Konzept verwendet wurden. Die aus der O&P-Methode erhaltenen E-Modulwerte $E_{\text{O\&P}}$ für die SiO_2 - und $a\text{-C:H}$ -Schicht sind für jede Maximallast entsprechend in den **Abb. 19 a** und **b** gezeigt (für SiC:H siehe **Tab. 13**), wobei die Werte über dem Verhältnis von Kontakttiefe zu Schichtdicke h_c/t_f aufgetragen worden sind. Zum Vergleich wurde jeweils der E-Modul der Schicht des *elastischen Kugeleindrucks* (E_{elast}) eingezeichnet. Für SiO_2 wurde die Maximallast im Bereich von 1–160 mN variiert und resultiert in einem h_c/t_f zwischen 4 und 90%, wohingegen die Last im Bereich von 3–50 mN für $a\text{-C:H}$ variiert wurde und in einem h_c/t_f zwischen 7–34% resultiert. Im Fall des SiC:H lag die Last im Bereich von 0,6 bis 1,3 mN bzw. h_c/t_f zwischen 11–17%. In **Abbildung 19 a** sind die $E_{\text{O\&P}}$ -Werte gezeigt, die stark durch das Substrat beeinflusst sind und für große Eindringtiefen gegen den Substratwert des Si mit 165 GPa gehen. Der Schichtwert von 75,3 GPa wird selbst bei den geringsten Eindringtiefen von 4% noch nicht erreicht.

Im Fall der $a\text{-C:H}$ -Schicht mit einem zum Substrat vergleichbaren E-Modul ist der Substrateinfluss deutlich schwächer. Die $E_{\text{O\&P}}$ -Werte erreichen den Schichtwert für geringe Eindringtiefen innerhalb der Fehlergrenzen. An dieser Stelle muss beachtet werden, dass sich gerade bei sehr geringen Eindringtiefen Ungenauigkeiten bei der Flächenfunktion, der Korrektur der thermischen Drift oder auch die statistische Streuung der Messdaten stärker auswirken. Geht man zu den größeren Eindringtiefen über, so bleiben die $E_{\text{O\&P}}$ nicht konstant – wie man infolge des Substrateinflusses erwarten würde – sondern sinken auf Werte von ca. 150 GPa ab. Geht man zur SiC:H-Schicht über (**Tab. 13**), so liegt deren Verhältnis bzgl. des E-Moduls zwischen Schicht und Substrat bei $\sim 1/6$ und lässt folglich einen starken Substrateinfluss erwarten. Dieses ist in der Tat so und wird an den $E_{\text{O\&P}}$ -Werten deutlich, die innerhalb des untersuchten Tiefenbereichs von 41,6 auf 49 GPa ansteigen.

Tabelle 13. Übersicht zu den Ergebnissen der OLIVER-PHARR-Methode für die SiC:H-Probe

P (mN)	h_c/t_f	$a_{O\&P}$ (μm)	H (GPa)	$E_{O\&P}$ (GPa)
0,6	0,11	0,209	$4,4 \pm 0,3$	41,6
1,0	0,15	0,267	$4,5 \pm 0,4$	45,5
1,3	0,17	0,302	$4,55 \pm 0,21$	49,0

5.1.2 Untersuchung der Lastserie für SiO₂ mittels des EHA-Konzepts

Jede der gemessenen Last-Tiefen-Kurven wurde bezüglich der *effInd*-Form ausgewertet, wo- für die oben ermittelten effektiven E-Moduln ($E_{O\&P}$) verwendet worden sind. Dabei wurde wie in Kap. 3.2.2 beschrieben vorgegangen und in sequenzieller Vorgehensweise der Parametersatz $\{d_0; d_2; d_4; d_6\}$ bestimmt. Die erhaltenen Koeffizienten sowie die RMS-Abweichungen sind in **Tabelle 14** aufgelistet. Im Anschluss daran wurde die eben gefundene berechnete Entlastungskurve an die gemessene unter Variation des E-Moduls der Schicht angepasst. Die dabei erhaltenen E-Modulwerte ($E_{\text{Film}}^{\text{EHA}}$) sind für jede Maximallast ebenso in **Tabelle 14** angegeben, einschließlich der für diese Lasten berechneten Max-v-M-Sp ($\sigma_{\text{vM},\text{Max}}^{\text{EHA}}$). Die RMS-Abweichungen für die Anpassung der berechneten an die experimentelle Entlastungskurve liegen für alle Lasten bei ≤ 1 nm, insbesondere für kleine Eindringtiefen/Lasten sogar $< 0,4$ nm. Die beiden Kontaktradien, die sich einmal für den *effektiven Indenter* und zum anderen aus der Flächenfunktion (O&P) ergeben haben, weichen nur um $< 6\%$ voneinander ab.

Tabelle 14. Überblick zu den Ergebnissen des EHA-Konzepts für die BERKOVICH-Eindrücke in SiO₂

P (mN)	$a_{O\&P}$ (μm)	a_{EHA} (μm)	d_0 (μm)	d_2 (μm^3)	d_4 (μm^5)	d_6 (μm^7)	RMS (nm)	$E_{\text{Film}}^{\text{EHA}}$ (GPa)	$\sigma_{\text{vM},\text{max}}$ (GPa)
1	0,173	0,173	1,79	0,31	0,017	0,0012	0,028	78,8	8,74
5	0,382	0,382	9,44	2,0	0,48	0,14	0,297	80,3	8,09
10	0,545	0,545	46,26	5,3	2,4	1,3	0,126	79,0	8,02
15	0,679	0,681	49,93	11,0	7,9	6,7	0,182	76,6	7,63
20	0,786	0,789	72,95	17,3	16,7	18,9	0,198	76,6	7,58
25	0,883	0,883	62,07	26	32	46	0,244	76,6	7,46
30	0,966	0,969	48,33	37	55	98	0,325	76,6	7,36
35	1,043	1,046	48,59	48	84	177	0,354	77,8	7,36
40	1,108	1,110	49,68	59	115	271	0,395	79,0	7,46
45	1,162	1,165	62,1	63	143	370	0,364	80,8	7,64
50	1,221	1,224	56,38	79	185	535	0,403	80,8	7,67
60	1,340	1,342	31,12	136	406	1538	0,651	78,3	7,80
70	1,469	1,469	19,64	455	1845	9769	1,037	85,2	8,85
80	1,557	1,558	19,15	844	3810	26780	0,950	93,1	9,41
90	1,645	1,645	20,02	751	16350	131500	0,784	101,1	9,74
100	1,696	1,696	21,52	875	4658	37000	0,589	107,6	9,91
110	1,740	1,741	24,44	600	3296	25180	0,372	111,8	9,89
120	1,846	1,847	31,49	536	3234	25850	0,315	104,8	8,99
130	1,906	1,907	33,86	523	3707	31455	0,385	108,9	9,04
140	1,978	1,979	35,88	606	4135	4136	0,432	108,9	8,94
150	2,033	2,034	37,41	646	4666	44164	0,536	115,8	9,05
160	2,084	2,085	39,62	667	5022	49410	0,595	120,4	9,11

Um die erhaltenen E-Moduln zu illustrieren, sind die einzelnen Werte über dem Verhältnis von h_c/t_f in **Abb. 20 a** aufgetragen. Zum Vergleich ist E_{elast} mit 75,3 GPa (siehe 5.1.1) eingetragen. Wie man sieht, ist $E_{\text{Film}}^{\text{EHA}}$ für Eindringtiefen bis zu $h_c/t_f = 0,55$ (oder Last von 60 mN) praktisch konstant, wobei dieser für größere Eindringtiefen auf Werte von ~ 120 GPa ansteigt. Betrachten wir die Werte für die geringen Eindringtiefen ($<0,55 h_c/t_f$), so liegt die Abweichung dieser zu dem Wert von 75,3 GPa bei $<7\%$. Für größere Eindringtiefen ($>0,55 h_c/t_f$ bzw. $P_{\text{max}} > 60$ mN) nimmt die Abweichung zwischen beiden Werten deutlich zu und das EHA-Konzept ist praktisch nicht mehr anwendbar. Eine ähnliche Beobachtung wurde für die Max-v-M-Sp im Punkt der Maximallast gemacht (**Abb. 20 b**). Für *Eindringtiefen* $< 0,55$ ist dieses Maximum in praktischer Übereinstimmung zu der Fließgrenze der LPU-Messung (Y_{LPU}), steigt allerdings auf über 9 GPa für größere Eindringtiefen an (Härte als Ergänzung).

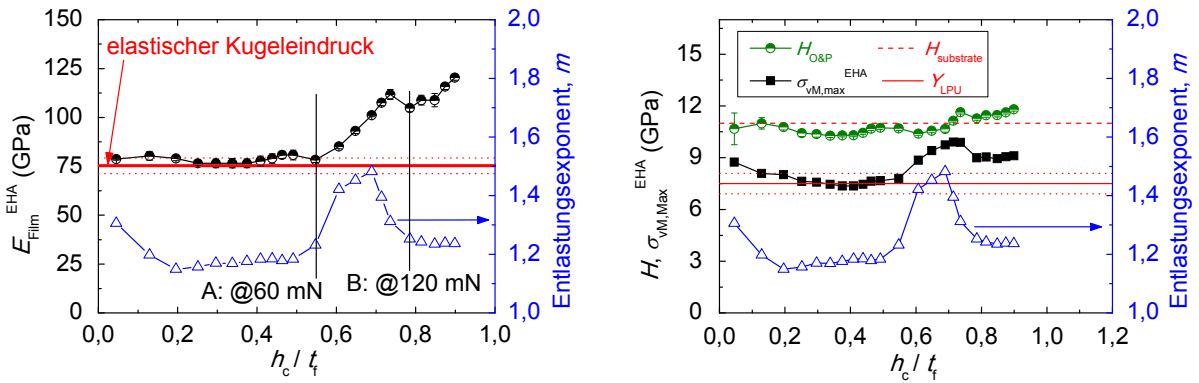


Abbildung 20. Darstellung des mittels des EHA-Konzepts erhaltenen E-Moduls $E_{\text{Film}}^{\text{EHA}}$ in **a** (links) und des Max-v-M-Sp $\sigma_{vM,Max}^{\text{EHA}}$ in **b** (rechts) in Abhängigkeit des h_c/t_f -Verhältnisses für die SiO_2 -Probe; Zum Vergleich wurde der E-Modul der Schicht (Kugeleindruck) in **a** bzw. die Härte $H_{\text{O\&P}}$ und Substrathärte in **b** sowie jeweils der zu den h_c/t_f -Verhältnissen gehörende Entlastungsexponent m (s. Gl. (2)) aufgetragen.

Im Folgenden werden einige Gründe diskutiert, die die bei den Experimenten gemachten Beobachtungen erklären könnten. Hierfür wurden die Last-Tiefen-Kurven als auch die sich für den *effektiven Indenter* ergebenden KontDrVert näher betrachtet.

Diskussion der Ergebnisse

Die im Kapitel 4.2 für die Massivmaterialien aufgemachte Forderung, dass die *elastischen Indenterspannungen* während des Eindrucks dominieren und der Einfluss von Restspannungen infolge der stattgefundenen plastischen Deformation auf das elastische Feld des *effektiven Indenters* vernachlässigbar ist, wird auch für die Schichtmaterialien aufrechterhalten. Neben dieser materialspezifischen Forderung kommt für die Schicht-Substrat-Verbünde eine neue Annahme hinzu, dass trotz des Dünnschichtcharakters der Proben weiter die *elastischen Indenterspannungen* dominierend sind sowie Restspannungen infolge dabei auftretender inelastischer Prozesse (durch den Dünnschichtcharakter) einen vernachlässigbaren Einfluss ausüben; d. h., dass die Kontaktsituation während der Entlastung (elastische Entspannung) von den *elastischen Indenterspannungen* dominiert wird und damit eine Modellierung der

Kontaktsituation durch das elastische Feld infolge des *effektiven Indenters* überhaupt adäquat sein kann.

Wäre in den zur Auswertung verwendeten Last-Tiefen-Kurven z. B. Unstetigkeit sichtbar, könnte dieses ein Anzeichen für Prozesse sein, die eine Verletzung der eben genannten Voraussetzung bewirken. Dafür sind in **Abb. 21** repräsentative Last-Tiefen-Kurven gezeigt, die einmal aus dem Bereich unterhalb der Last von 60 mN (bez. mit Punkt A) bzw. unterhalb und oberhalb von 120 mN (Punkt B) stammen.

Die Belastungswege für Lasten unterhalb 60 mN ($<0,55 h_c/t_f$) liegen eindeutig übereinander und können kaum unterschieden werden. Die Entlastungswege sind glatt und weisen keine besonderen Auffälligkeiten auf. Hingegen ist für Lasten oberhalb von 120 mN ($>0,8 h_c/t_f$) ein Knick im Belastungsweig (siehe Vergrößerung in **Abb. 21**) zu beobachten. Obwohl dieser ein Indiz sein könnte, weshalb die Last-Tiefen-Kurven für Lasten >120 mN deutliche Abweichungen bei Auswertung mit dem EHA-Konzept liefern, erklärt es noch nicht, weshalb diese bereits für Lasten im Bereich von 60–120 mN aufgetreten sind.

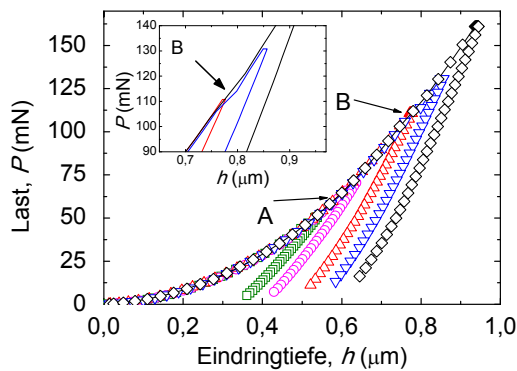


Abbildung 21. Für den Eindruck in die SiO₂-Probe typische Last-Tiefen-Kurven der BERKOVICH-Messung; Im vergrößerten Bereich ist der im Belastungsweig beobachtete Knick gezeigt, der in den Last-Tiefen-Kurven mit Maximallasten größer derjenigen von Punkt B auftrat.

Um dieses zu verstehen, wurden die Entlastungskurven mittels der **Gl. (2)** (Kap. 2.1.1), $P = \alpha \times (h - h_f)^m$ bzgl. des Entlastungsexponenten m analysiert. Diese Auswertung stellt letztendlich eine einfache Möglichkeit zur Bewertung der sich aus dem Exponenten m ergebenden *effInd*-Form dar. Die resultierenden m -Werte sind in den **Abb. 20 a** und **b** direkt im Vergleich zu den erhaltenden E-Modul $E_{\text{Film}}^{\text{EHA}}$ und Max-v-M-Sp $\sigma_{\text{vM,Max}}^{\text{EHA}}$ eingezeichnet. Es wird deutlich, dass sich der Exponent mit h_c/t_f (oder Last) ändert und sehr gut zu den Abweichungen bzgl. $E_{\text{Film}}^{\text{EHA}}$ und $\sigma_{\text{vM,Max}}^{\text{EHA}}$ korreliert. Für kleine Eindringtiefen liegt m bei $\sim 1,2$ und beginnt bei Punkt A auf Werte von $\sim 1,5$ anzusteigen, bevor dieses für Lasten >120 mN (Punkt B) erneut sinkt. Der erhaltene Wert für $h_c/t_f < 0,2$ kann eindeutig der wirkenden Spitzenverrundung des BERKOVICH-Indenters zugeschrieben werden, infolge dessen sich der Last-Tiefen-Zusammenhang demjenigen des Kugeleindrucks (mit $m = 1,5$) nähert. Bei $h_c/t_f > 0,2$ nimmt die Wirkung der Spitzenverrundung ab, so dass dieses vernachlässigt werden kann.

Schließlich zeigt diese Analyse, dass sich bereits schon für eine Maximallast von 60 mN eine abrupte, qualitative Änderung der *effInd*-Form und der folgenden KontDrVert ergeben hat, in-

folge dessen das EHA-Konzept nicht mehr anwendbar ist. Die qualitative Änderung der Form des *effektiven Indenters* – indirekt in m – kann auch in den zugehörigen v-M-Sp-Feldern für den Punkt der Maximallast gesehen werden.

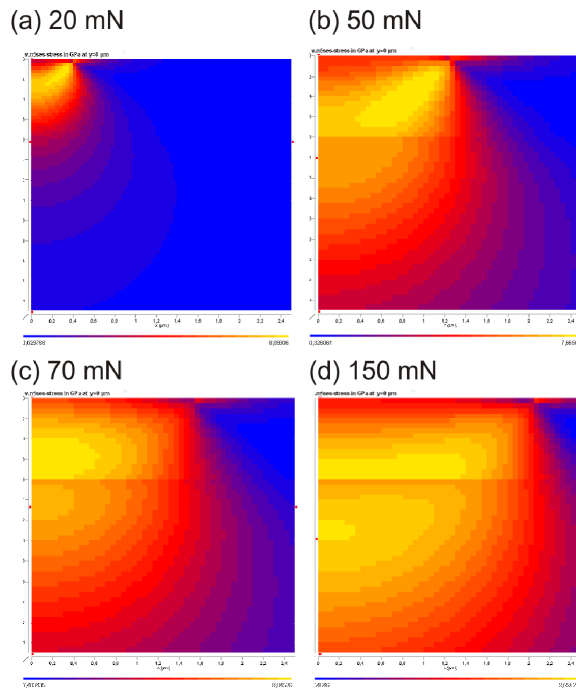


Abbildung 22 a–d. Für den Eindruck in die SiO₂-Probe erhaltene typische VON-MISES-Spannungsverteilungen infolge des *effektiven Indenters* der BERKOVICH-Eindrücke bei unterschiedlichen Maximallasten (infolge des EHA-Konzepts)

Ein Ausschnitt dieser Felder von 2,5 µm x 2,5 µm ist in den **Abb. 22 a–d** zu sehen: **a** für 20 mN, **b** 50 mN, **c** 70 mN (oberhalb Punkt A) und **d** 150 mN (oberhalb Punkt B). Man sieht, dass sich die Gestalt der v-M-Sp-Verteilung mit zunehmender Last deutlich ändert. Zuerst wird das Maximum in der Schicht erreicht, wobei sich ein v-M-Sp-Plateau nahe dem Kontakt- rand herausbildet – siehe **Abb. 22 a** und **b**. Die für diesen Bereich gefundenen v-M-Sp-Felder tragen deutlich den Charakter derjenigen Feldverteilung, die sich im Fall von Massivmaterialien für *effInd*-Formen einer *Flat-Punch*-Geometrie mit abgerundeten Ecken ($m \sim 1,2$) ergibt – Kap. 4.2. Der Einfluss des Substrats auf die qualitative Form des *effektiven Indenters* und zugehöriges v-M-Sp-Feld scheint noch relativ gering zu sein. Diese qualitative Form ändert sich jedoch, geht man zum Bereich oberhalb der 60 mN über. Dort findet man eher einen ellipsenförmigen Bereich an der Grenzfläche zum Substrat vor, in dem der Maximalwert erreicht wird (**Abb. 22 c**). Ab einer MaxLast von größer 120 mN (= Punkt B) breitet sich dieser Bereich entlang der Grenzfläche aus – siehe **Abb. 22 d**.

Stellt man sich die physikalische Situation wie bei herkömmlichen Härtetests einer dünnen Schicht vor, bei der die Eindringtiefe des Indenters ca. 10% der Schichtdicke beträgt, so ist die plastische Zone zunächst auf das Schichtvolumen begrenzt und das diese Zone umgebende Schicht- und Substratvolumen ist elastisch verspannt [12]. Damit beinhaltet die elastische Entspannung des Eindrucks die Entlastung der auf die Schicht begrenzten plastischen Zone sowie die des elastisch verspannten Schicht- und Substratmaterials. Erhöht man die Messlast, so wächst die plastische Zone innerhalb des Schichtvolumens in ihrer Größe und würde bei

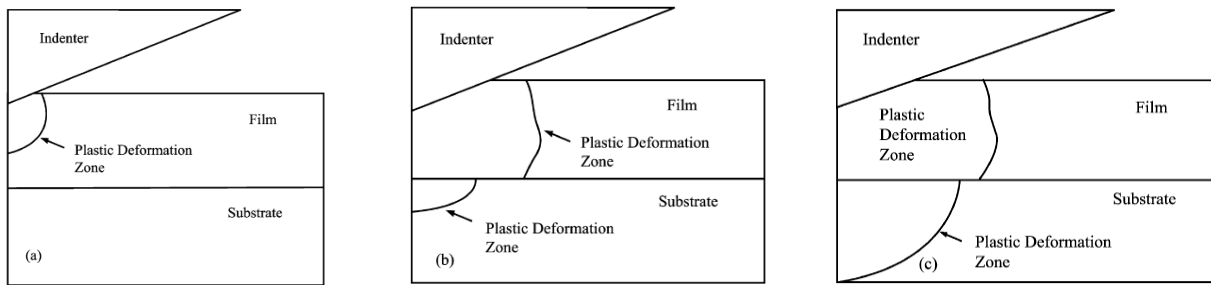
einer bestimmten Last bzw. Tiefe an die Grenzfläche Schicht-Substrat stoßen. Diese Last bzw. Tiefe ist von den elastischen und plastischen Eigenschaften von Schicht und Substrat sowie den Grenzflächeneigenschaften abhängig. Es kann sogar zum Einsetzen von plastischer Deformation im Substratvolumen kommen.

In diesem Zusammenhang wäre es durchaus plausibel, dass die an die Grenzfläche reichende plastische Zone bzw. die durch die Grenzfläche in ihrer Ausdehnung stark beeinflusste plastische Zone innerhalb des Schichtvolumens und die eventuell im Substrat einsetzende plastische Deformation einen Zustand erzeugen, so dass das EHA-Konzept physikalisch nicht mehr adäquat die Kontaktsituation modelliert. Damit wäre das Eindruckregime bei der Entlastung nicht mehr von den *elastischen Indenterspannungen* dominiert, sondern derart stark durch die Wechselwirkung der *plastischen Zone* mit der Grenzfläche zum Substrat beeinflusst, dass das EHA-Konzept nicht mehr für die Ermittlung des E-Moduls der Schicht verwendet werden kann. Ebenso ließe sich der Fließzustand des Schichtmaterials nicht mehr mit zugehörigem effektiven elastischen Spannungsfeld des *effektiven Indenters* beschreiben.

Diskussion der elastisch-plastischen Deformationsfelder innerhalb des Probenvolumens

In der Arbeit von PANICH *et al.* [67] wurden FEM-Simulationen von Eindrücken in Schicht-Substrat-Verbünde gemacht, bei denen das Verhältnis der Fließgrenze von Schicht zu Substrat ($Y_{\text{Film}}/Y_{\text{Subs}}$) zwischen 0,05 und 0,8 variiert wurde. Der E-Modul für Schicht und Substrat wurde mit einem Verhältnis von 1:1 angesetzt. Als Indentergeometrie wurde die Kegelform als Ersatzgeometrie für den BERKOVICH verwendet. Das Hauptaugenmerk der Untersuchung lag auf der Ermittlung einer *kritischen Eindringtiefe*, oberhalb der der Substrateinfluss auf das Eindrucksverhalten des geschichteten Systems nicht mehr vernachlässigbar ist, sowie auf der Ausbildung und Entwicklung der *plastischen Zone* innerhalb des Schicht- und Substratvolumens. Die kritischen relativen Eindringtiefen (normiert auf Schichtdicke) für $Y_{\text{Film}}/Y_{\text{Subs}}$ mit 0,2–0,8 lagen bei 0,35–0,4. Diese *kritische Eindringtiefe* korreliert in etwa damit, dass die *plastische Zone* die Grenzfläche zum Substrat erreicht hat und sich weiter nur noch in lateraler Richtung innerhalb des Schichtvolumens ausbreitet. Ferner gilt innerhalb dieses $Y_{\text{Film}}/Y_{\text{Subs}}$ -Bereichs von 0,2–0,8: Je höher dieses Verhältnis ist, d. h., je härter die Schicht, desto früher setzt die plastische Deformation im Substrat ein, trotzdem die *kritische Eindringtiefe* annähernd konstant ist.

Betrachten wir die SiO₂-Schicht mit einem gegebenen $Y_{\text{Film}}/Y_{\text{Subs}}$ -Verhältnis von ~0,7, so folgt eine *kritische Eindringtiefe* lt. PANICH *et al.* von ~0,35. In den **Abbildungen 23 a-c** sind die in der Studie von PANICH *et al.* berechneten elastisch-plastischen Felder für ein $Y_{\text{Film}}/Y_{\text{Subs}}$ von 0,8 gezeigt, dass bzgl. $Y_{\text{Film}}/Y_{\text{Subs}}$ gut mit der SiO₂-Schicht vergleichbar ist. Für eine relative Eindringtiefe von 0,1 ist die plastische Zone auf das Schichtvolumen begrenzt. Erst für relative Eindringtiefen von 0,3 – **Abb. 23 b** – hat die *plastische Zone* die Grenzfläche erreicht und es setzt plastische Deformation im Substratvolumen ein.



Abbildungen 23 a–c. Ausbildung der plastischen Deformationszone im Schicht-Substrat-Verbund für ein Verhältnis der Fließgrenze $Y_{\text{Film}}/Y_{\text{Subs}}$ von 0,8 für verschiedene Eindringtiefen: **a** 0,1 μm , **b** 0,3 μm und **c** 0,5 μm [67]

Für die Kraft am Punkt A bzw. die zugeordnete relative Eindringtiefe mit $\sim 0,55$ wurde die *kritische Eindringtiefe* von $\sim 0,35$ bereits deutlich überschritten. Dieses legt nahe, dass für die erzielte Eindringtiefe am Punkt A die *plastische Zone* bereits die Grenzfläche erreicht hat und in ihrer Ausdehnung stark durch die Grenzfläche beeinflusst wird. Damit wäre die am Punkt A existierende Kontaktsituation nicht mehr durch die elastische Entspannung des o. g. Kontaktregimes (Härtetest unter Einhaltung „10%-Regel“) dominiert und das EHA-Konzept kann nicht mehr für die Ermittlung des E-Moduls bei höheren Lasten verwendet werden. Ebenso ließe sich der Fließzustand des Schichtmaterials nicht mehr durch das zugehörige effektive elastische v-M-Sp-Feld modellieren. Damit wäre der in **Abb. 21** sichtbare *Pop-In* oder Knick in der Belastungskurve ebenso als Folge der genannten Wechselwirkung oder der im Substrat einsetzenden plastischen Deformation zu verstehen.

Mit dieser Erkenntnis ist es plausibel, dass die *effInd*-Form bzw. die zugehörige *KontDrVert* am Punkt A sich qualitativ deutlich änderte (siehe *m*) und die beobachteten Abweichungen aufgetreten sind. Dass diese deutliche Änderung erst bei einer relativen Eindringtiefe von $\sim 0,55$ bemerkbar ist, hängt vermutlich damit zusammen, dass in der FEM-Rechnung ideales Materialverhalten angesetzt wurde, was immer zum Experiment gewissermaßen verschieden ist. Ein wesentlicher Punkt ist aber auch, dass im hiesigen Fall die E-Moduln zwischen Schicht und Substrat nicht gleich sind, sondern die Schicht weniger steif ist.

5.1.3 Untersuchung der Lastserie für *a*-C:H mittels des EHA-Konzepts

In analoger Weise wurde die Auswertung der Messungen an der *a*-C:H-Schicht vorgenommen. Im Folgenden wird nur auf Besonderheiten bei der vorgenommenen Auswertung hingewiesen. Im Gegensatz zu SiO_2 wurden in diesem Fall zur Beschreibung der *effInd*-Form die Koeffizienten d_0 – d_4 verwendet, währenddessen für die beiden geringsten Kräfte d_0 ausreichend war. Die erzielte RMS-Abweichung war immer $< 0,6$ nm. Der Vergleich der beiden Kontakttradien liefert eine Abweichung von weniger als 1%. Die bestimmten E-Modulwerte $E_{\text{Film}}^{\text{EHA}}$ sowie Max-v-M-Sp $\sigma_{\text{vM,max}}^{\text{EHA}}$ im Punkt der Maximallast sind in **Tabelle 15** aufgelistet sowie in den **Abbildungen 24 a** und **b** aufgetragen.

Tabelle 15. Überblick zu den Ergebnissen des EHA-Konzepts für die BERKOVICH-Eindrücke in a -C:H

P (mN)	$a_{O\&P}$ (μm)	a_{EHA} (μm)	d_0 (μm)	d_2 (μm^3)	d_4 (μm^5)	d_6 (μm^7)	RMS (nm)	$E_{\text{Film}}^{\text{EHA}}$ (GPa)	$\sigma_{\text{VM,max}}^{\text{EHA}}$ (GPa)
3,0	0,243	0,241	1,8	∞	∞	∞	0,093	164,1	14,67
5,0	0,305	0,306	2,3	∞	∞	∞	0,095	168,8	15,27
6,0	0,327	0,328	2,4	45	256	∞	0,606	169,5	16,07
10,0	0,411	0,412	3,0	19	5	∞	0,045	168,2	16,59
15,0	0,498	0,499	3,7	18	10	∞	0,109	163,0	16,57
20,0	0,581	0,582	4,1	65	38	∞	0,126	158,8	16,57
25,0	0,650	0,652	4,6	62	51	∞	0,123	151,6	16,17
30,0	0,706	0,708	5,0	55	60	∞	0,126	150,4	16,29
37,7	0,790	0,793	5,4	130	154	∞	0,115	147,0	16,49
40,0	0,832	0,834	5,8	130	183	∞	0,131	139,6	15,61
50,0	0,933	0,935	6,3	460	740	∞	0,093	136,8	15,82

Der E-Modul stimmt innerhalb der Fehlergrenzen nur für geringe Eindringtiefen mit dem Referenzwert von (170 ± 5) GPa (Kap. 5.1.1) überein und sinkt für steigende Eindringtiefen auf Werte von bis zu 136,8 GPa. Für diese Schicht wurde somit nur für $h_c/t_f < 0,15$ (bzw. 20 mN) eine praktische Übereinstimmung erzielt. Die erhaltenen Max-v-M-Sp stimmen bis auf die ersten beiden Datenpunkte (geringe Eindringtiefen) innerhalb der Fehlergrenzen mit dem Referenzwert von $(17,2 \pm 1,3)$ GPa überein. Eine deutliche kontinuierliche Abnahme mit steigender Eindringtiefe wie für $E_{\text{Film}}^{\text{EHA}}$ wurde hier nicht gefunden, lediglich für $h_c/t_f > 0,28$ ist eine abrupte, geringe Abnahme für $\sigma_{\text{VM,max}}^{\text{EHA}}$ als auch H zu verzeichnen.

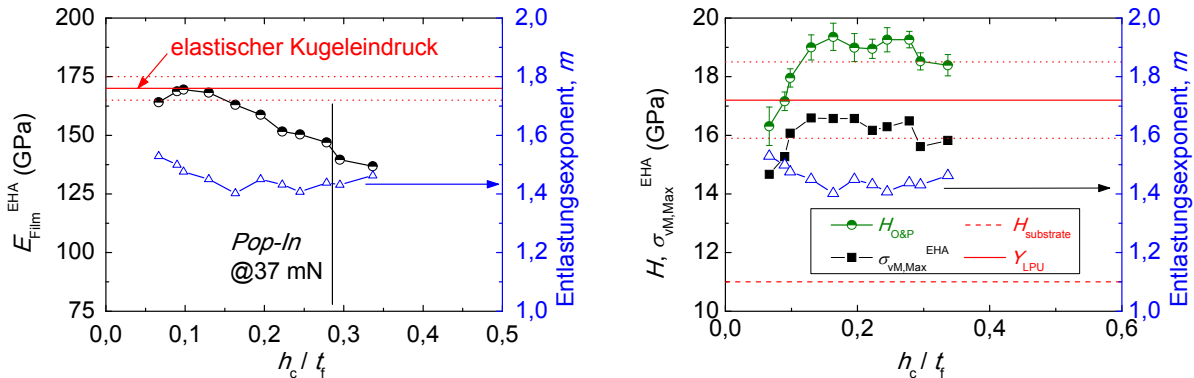


Abbildung 24. Darstellung des mittels des EHA-Konzepts erhaltenen E-Moduls ($E_{\text{Film}}^{\text{EHA}}$) in **a** (links) und des Max-v-M-Sp ($\sigma_{\text{VM,max}}^{\text{EHA}}$) in **b** (rechts) in Abhängigkeit des h_c/t_f -Verhältnisses für die a -C:H-Probe; Zum Vergleich wurde der E-Modul der Schicht (Kugeleindruck) in **a** bzw. die Härte $H_{O\&P}$ und Substrathärte in **b** sowie jeweils der zu den h_c/t_f -Verhältnissen gehörende Entlastungsexponent m (s. Gl. (2)) aufgetragen.

Diskussion der Ergebnisse

Zur Untersuchung des Entlastungsverhalten beim Eindruck wird wieder auf den Entlastungsexponenten m zurückgegriffen, dessen Werte in Abb. 24 a und b entsprechend $E_{\text{Film}}^{\text{EHA}}$ und $\sigma_{\text{VM,max}}^{\text{EHA}}$ zugeordnet aufgetragen wurden. Der m -Wert zeigt eine wesentlich geringere Variation für h_c/t_f als wie bei SiO_2 (vgl. Abb. 20). Für geringe Tiefen liegt m zwischen 1,5–1,55 und verbleibt sonst konstant bei 1,4–1,45. Der m -Wert von $\sim 1,5$ für geringe Eindringtiefen

wurde analog Kap. 5.1.2 durch die Spitzenverrundung des BERKOVICH-Indenters verursacht. Im Ergebnis liefert diese Analyse keine deutliche qualitative Änderung der *effInd*-Form (bzw. für dessen KontDrVert) und damit auch keine Anzeichen den abfallenden Wert des erhaltenen Schichtmoduls zu erklären.

In einem nächsten Schritt wurden die zugehörigen Last-Tiefen-Kurven näher inspiziert. Wie in **Abb. 25** gezeigt, ist bei einer Last von 37 mN ein deutlicher Knick im Belastungszweig zu erkennen, der bei einer relativen Eindringtiefe von 0,28 aufgetreten ist. Dieser erinnert an diejenigen, die in Verbindung mit Eindrucksversuchen an einkristallinem Silizium beobachtet wurden [68]. Dort ist der sogenannte *Pop-In* mit dem Einsetzen der Phasentransformation im Silizium direkt unter dem Indenter verbunden.

In dem hiesigen Fall ist dieses nicht auf den Schicht-Substrat-Verbund direkt übertragbar. Interessanterweise wurden ähnliche *Pop-Ins* wie beim Eindruck in Silizium auch für Untersuchungen an DLC-Schichten beobachtet [69-71]. Der *Pop-In* wurde dort direkt durch das Deformationsverhalten des Substrats hervorgerufen. Es wurde hierbei zwischen *Pop-Ins*, die mit dem Einsetzen von Versetzungen in Verbindung standen (bei geringerer Last), und den durch die einsetzende Phasentransformation verursachten *Pop-Ins* (bei höherer Last) unterschieden.

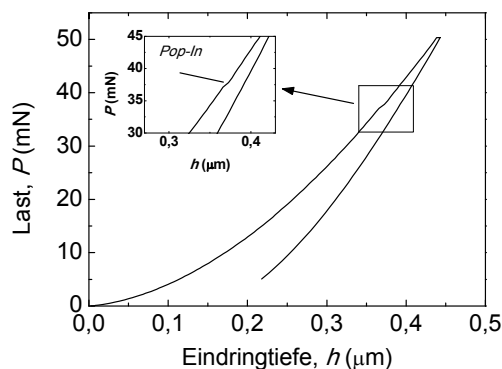


Abbildung 25. Für den Eindruck in die *a*-C:H-Probe typische Last-Tiefen-Kurven der BERKOVICH-Messung; Im vergrößerten Bereich ist der im Belastungszweig beobachtete *Pop-In* bei ~37 mN gezeigt, der in den Last-Tiefen-Kurven mit Maximallasten größer derjenigen auftrat.

Folglich ist zu prüfen, ob die elastischen Spannungen im Siliziumsubstrat derart groß sind, dass dort ein Einsetzen von plastischer Deformation wahrscheinlich ist. Hierfür wird wieder auf die Arbeit von PANICH *et al.* [67] zurückgegriffen. Das Verhältnis der Fließgrenzen $Y_{\text{Film}}/Y_{\text{Subs}}$ der *a*-C:H-Schicht liegt bei 1,5, so dass die von PANICH untersuchte Spanne von 0,05–0,8 überschritten wird. Nichtsdestotrotz können einige Erkenntnisse seiner Rechnungen für ein Verhältnis $Y_{\text{Film}}/Y_{\text{Subs}}$ von 0,8 mit einer *kritischen Eindringtiefe* von ~0,35 übertragen werden, die im Sinne einer oberen Grenze für das Einsetzen von plastischer Deformation zu verstehen sind. Verstärkend kommt hinzu, dass die E-Moduln zwischen Schicht und Substrat für *a*-C:H praktisch gleich sind, so wie es in der Simulation angesetzt wurde.

Für eine Eindringtiefe von ~0,35 muss lt. **Abb. 23 b** davon ausgegangen werden, dass im Substrat plastische Deformation eingesetzt hat. Insbesondere würde das größere $Y_{\text{Film}}/Y_{\text{Subs}}$ von 1,5 gegenüber dem von 0,8 sogar dazu führen, dass die plastische Deformation im Substrat

bereits unterhalb von $\sim 0,35$ beginnt [37]. Dieses findet Bestätigung in der Tatsache, dass die der *Pop-In*-Last zugeordnete relative Eindringtiefe von 0,28 etwas unterhalb dieser oberen Grenze von $\sim 0,35$ liegt und lässt den Schluss einer höchstwahrscheinlich im Substrat eingesetzten plastischen Deformation zu. Bevor diese plastische Deformation im Substrat einsetzt, ist bereits die plastische Zone innerhalb der Schicht gegen die Grenzfläche zum Substrat gelaufen – wie in den **Abb. 23 a-c** zu sehen ist. Damit wäre die Kontaktsituation in erheblichem Maße durch die im Substrat einsetzende inelastische Deformation sowie durch die gegen die Grenzfläche zum Substrat gelaufene plastische Zone der Schicht beeinflusst.

Im Ergebnis ist die Modellierung mittels des EHA-Konzepts und der Verwendung der elastischen Felder infolge des *effektiven Indenters* für diese Kontaktsituationen nicht mehr adäquat und nicht mehr für die Ermittlung von E und Y der Schicht anwendbar. Folglich wurden dadurch die beobachteten Abweichungen des E-Modul $E_{\text{Film}}^{\text{EHA}}$ für $h_c/t_f > 0,15$ verursacht. Diese Tatsache wird ebenso deutlich an dem Absinken des effektiven E-Moduls der O&P-Methode ($E_{\text{O\&P}}$ in **Abb. 19 b**) mit zunehmender Eindringtiefe für $h_c/t_f > 0,15$. Dass die Abweichungen bereits für $h_c/t_f > 0,15$ aufgetreten sind – nicht erst mit $h_c/t_f > 0,28$ –, ist insofern plausibel, als dass die plastische Deformation im Substrat bereits schon bei kleineren Lasten als wie der o. g. *Pop-In*-Last eingesetzt hat. Damit allerdings der beobachtete *Pop-In* auftritt (die Schicht nachgibt), muss die plastische Deformationszone (= plastisch deformierter und phasentransformierter Bereich) erst einen gewissen Volumenbereich im Substrat ausfüllen. Die Abweichungen der Max-v-M-Sp setzen anscheinend erst mit dem Auftreten dieses signifikanten *Pop-Ins* bei $h_c/t_f \sim 0,28$ ein, wie es auch im Verhalten der Härte sichtbar ist.

Einen weiteren interessanten Aspekt liefert die Auswertung der Max-v-M-Sp im Substratvolumen mit zunehmender MaxLast. So steigen die Spannungen im Substrat mit der MaxLast allmählich an (siehe **Tabelle 16**) und im Punkt der *Pop-In*-Last mit ~ 37 mN wird ein Max-v-M-Sp von ~ 12 GPa erreicht. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit der in der Literatur für Si angegebenen Fließgrenze von ~ 11 GPa [14]. Für MaxLasten größer ~ 37 mN steigt das Max-v-M-Sp auf Werte von größer ~ 12 GPa an. Wertet man die elastischen Felder infolge des *effektiven Indenters* für den Punkt der *Pop-In*-Last bezüglich des hydrostatischen Druckes aus, liefert dieses Drücke *deutlich unter* dem in der Literatur verwendeten *kritischen Drucks* für Si von ~ 10 – 12 GPa (z. B. [69]). Damit korreliert das Einsetzen des inelastischen Verhaltens des Substrats (*Pop-In*) mit der v-M-Sp infolge des *effektiven Indenters*, deren Maximum den Fließzustand des Substratmaterials zu beschreiben scheint. Diese Korrelation deckt sich mit den Ergebnissen von Neidhardt *et al.* [69], der ebenso das Einsetzen inelastischen Substratverhaltens des Siliziums (Versetzungen und Phasentransformation) anhand von TEM-Untersuchungen mit dem Überschreiten einer kritischen v-M-Sp infolge des *effektiven Indenters* verknüpfen konnte. Da es sich hierbei allerdings immer um effektive elastische Spannungsfelder infolge des *effektiven Indenters* handelt, sind letztlich zur Bestätigung z. B. elastisch-plastische FEM-Simulationen mit geeigneten Materialgesetzen, die das Si-Verhalten adäquat beschreiben, notwendig.

Tabelle 16. Maxima der VON-MISES-Spannung im Substrat infolge des *effektiven Indenters* (EHA-Konzept) für die a-C:H-Probe in Abhängigkeit der Maximallast

P (mN)	m	$\sigma_{vM,Max,Subs}$ (GPa)
3,0	1,53	1,7
5,0	1,50	2,8
6,0	1,48	3,3
10,0	1,45	5,2
15,0	1,40	7,1
20,0	1,45	8,8
25,0	1,43	9,9
30,0	1,41	11,0
37,7	1,44	12,3
40,0	1,43	12,4
50,0	1,46	13,5

5.1.4 Untersuchung der SiC:H-Probe mittels des EHA-Konzepts

In analoger Vorgehensweise zu 5.1.2 und 5.1.3 wurden für diese Probe die zugehörigen Last-Tiefen-Kurven ausgewertet. Die Angabe der gefundenen d_i -Werte sowie der RMS- und Ergebniswerte erfolgt in **Tabelle 17**. Es konnte eine ausreichend genaue Anpassung der Entlastungskurven ausschließlich unter Verwendung von d_0 mit RMS-Abweichungen $<0,5$ nm erzielt werden. Die $d_{2,4,6}$ -Werte wurden dabei auf ∞ gesetzt. Die Kontaktradien, die sich für den *effektiven Indenter* und aus der Flächenfunktion (O&P-Methode) ergeben haben, weichen um $\sim 6\%$ Prozent voneinander ab.

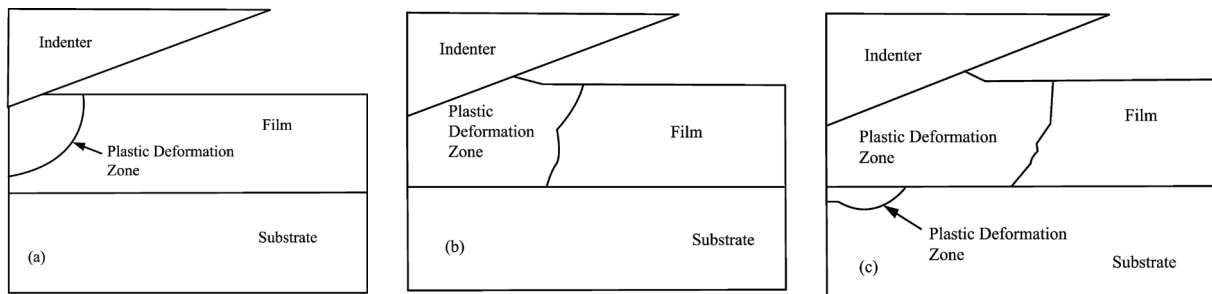
Tabelle 17. Übersicht zu den Ergebnissen des EHA-Konzepts für die BERKOVICH-Eindrücke in SiC:H

P (mN)	$a_{O\&P}$ (μm)	EHA-Konzept					
		d_0 (μm)	$d_{2,4,6}$	RMS (nm)	a_{eff} (μm)	$\sigma_{vM,Max}^{\text{EHA}}$ (GPa)	$E_{\text{Film}}^{\text{EHA}}$ (GPa)
0,6	0,209	1,4	$\rightarrow \infty$	0,31	0,196	3,97	26,6
1,0	0,267	1,9	$\rightarrow \infty$	0,22	0,250	4,03	27,1
1,3	0,302	2,3	$\rightarrow \infty$	0,31	0,284	3,93	26,2

Sowohl für den E-Modul $E_{\text{Film}}^{\text{EHA}}$ der Schicht als auch das Max-v-M-Sp $\sigma_{vM,max}^{\text{EHA}}$ wurde keine offensichtliche Abhängigkeit von der MaxLast gefunden – wie man es vielleicht aufgrund des Substrateinflusses infolge der größeren Substratsteifigkeit mit steigender MaxLast hätte vermuten können –, sondern die ermittelten Werte liegen zwischen 26–27 GPa ($E_{\text{Film}}^{\text{EHA}}$) bzw. für $\sigma_{vM,max}^{\text{EHA}}$ bei ~ 4 GPa. Zu späteren Vergleichszwecken wurden die für die jeweiligen MaxLasten gefundenen Spannungs- und E-Modulwerte gemittelt, was durch die Tatsache gerechtfertigt war, dass die Werte offensichtlich nicht von der MaxLast abhingen. Es folgte ein E-Modul mit $(26,6 \pm 0,5)$ GPa und eine Fließgrenze mit $(3,98 \pm 0,05)$ GPa. Dieser E-Modul der Schicht stimmt bis auf 2% mit dem Wert der *Kugeleindrucksversuche* überein, die mittels des EHA-Konzepts ermittelte Fließgrenze ist hingegen um 24% höher.

Diskussion der Abweichungen anhand der Arbeit von PANICH *et al.*

Für dieses Beispiel des SiC:H mit einem Verhältnis $Y_{\text{Film}}/Y_{\text{Subs}} = 0,3$ ergibt sich lt. PANICH *et al.* [67] eine kritische Eindringtiefe von $\sim 0,4$. Die zugehörigen *plastischen Zonen* sind in den **Abbildungen 26 a-c** dargestellt. Für Eindringtiefen $> 0,3$ ist die plastische Zone gegen die Grenzfläche zum Substrat gelaufen und breitet sich vornehmlich weiter in lateraler Richtung innerhalb des Schichtvolumens aus. Plastische Deformation im Substrat würde erst für relative Eindringtiefen von $> 0,5$ einsetzen.



Abbildungen 26 a-c. Ausbildung der plastischen Deformationszone im Schicht-Substrat-Verbund mit einem Fließgrenzeverhältnis $Y_{\text{Film}}/Y_{\text{Subs}}$ von 0,4 für verschiedene Eindringtiefen: **a** 0,1 μm , **b** 0,3 μm und **c** 0,5 μm [67]

Die im Rahmen des Experiments verwendeten Tiefen liegen bei $< 0,2$ ($< 20\%$), so dass für diese Tiefen von keinem Effekt infolge der unterschiedlichen Fließgrenze des Substrats (bzw. $Y_{\text{Film}}/Y_{\text{Subs}}$) auszugehen wäre. Dieses bestätigt sich in der Tatsache, dass die ermittelten Härtewerte in diesem Eindringtiefenbereich nahezu konstant sind. Die Ergebnisse von Panich *et al.* sind allerdings nur eingeschränkt auf Proben mit einem größeren Unterschied der E-Moduln zwischen Schicht und Substrat übertragbar. Der Einfluss infolge des unterschiedlichen E-Moduls des Substrats ist deutlich an den $E_{\text{O\&P}}$ -Werten, die um $\sim 20\%$ innerhalb dieses untersuchten Eindringtiefenbereiches zunehmen, zu sehen.

Die Tatsache des praktisch konstanten E-Moduls $E_{\text{Film}}^{\text{EHA}}$ mit $(26,6 \pm 0,5)$ GPa deutet an, dass mittels des EHA-Konzepts der Einfluss infolge einer höheren Steifigkeit des Substrats für den E-Modul der Schicht adäquat modelliert wird. Für das Max-v-M-Sp $\sigma_{\text{vM,max}}^{\text{EHA}}$ scheint dieses auch so zu sein, zumindest wenn man ungeachtet der 24-prozentigen Abweichung die praktisch konstanten Werte mit zunehmender MaxLast betrachtet.

Die für $\sigma_{\text{vM,max}}^{\text{EHA}}$ resultierende Abweichung scheint darin begründet zu sein, dass infolge des E-Modulunterschieds die plastische Zone höchstwahrscheinlich bei geringeren Eindringtiefen als der o. g. $\sim 0,3$ an die Grenzfläche stößt [37]. Die folgende Kontaktsituation (*plastische Zone* hat die Grenzfläche erreicht und ist in ihrer weiteren Ausdehnung stark durch die Grenzfläche beeinflusst) kann dann nicht mehr adäquat für die Ermittlung der Fließgrenze der Schicht mittels des EHA-Konzepts beschrieben werden. Dieses scheint auch plausibel, wenn man die vorzugsweise in laterale Richtung vonstattengehende Ausbreitung der plastischen Zone innerhalb des Schichtvolumens betrachtet, das EHA-Konzept aber nur Verschiebungen in normaler Richtung auswertet. Für die Ermittlung des E-Moduls der Schicht scheint sich dieser Effekt

hier nur in geringerem Maße auszuwirken. Dieser Einfluss wird allerdings erst unter Kap. 7.2 näher diskutiert.

5.1.5 Zusammenfassung

Mit den Kapiteln 5.1.2-5.1.4 wurde erstmalig ein experimenteller Nachweis geführt, dass das EHA-Konzept angewandt auf Last-Tiefen-Kurven von BERKOVICH-Eindrücken zur E-Modulermittlung dünner Schichten geeignet ist (vgl. Schwerpunkt 2, Kap. 1.3) – zumindest für die untersuchten Schichtmaterialien mit SiO₂, *a*-C:H und SiC:H. Ferner wurde die Anwendbarkeit des EHA-Konzepts zur Ermittlung der Fließgrenze des Schichtmaterials verifiziert.

Besonderes Augenmerk wurde auf den Dünnschichtcharakter der Proben gelegt, indem einerseits unterschiedliche *Eindringtiefe-Schichtdicke-Verhältnisse* untersucht wurden, andererseits unterschiedliche Verhältnisse bezüglich *E* und *Y* zwischen Schicht und Substrat vorlagen: $E_{\text{Film}}/E_{\text{Subs}}$ mit Werten von 0,16 (SiC:H); 0,46 (SiO₂) und 1,03 (*a*-C:H) sowie $Y_{\text{Film}}/Y_{\text{Subs}}$ mit 0,29 (SiC:H); 0,68 (SiO₂) und 1,56 (*a*-C:H). Damit entspricht Letzterer dem Fall einer *härteren Schicht* auf einem *weicheren Substrat*, wobei die Steifigkeiten praktisch gleich sind. Die beiden anderen Fälle entsprechen einer *weicheren, weniger steifen Schicht* auf einem *härteren, steiferen Substrat*.

Die unter Kap. 3.2.2 beschriebene Verfahrensweise bei der Auswertung hat sich dabei als geeignet erwiesen. Die erhaltenen Ergebnisse wurden mit Werten aus *Kugeleindrücken* verglichen und sind in **Tabelle 18** aufgeführt. Eine Übereinstimmung bezüglich des E-Moduls von mehr als 96% wurde erhalten, wenn das Eindringtiefe-Schichtdicke-Verhältnis ausreichend klein war. Dieses trifft ebenso für die Fließgrenze des SiO₂- und *a*-C:H-Schichtmaterials zu; die SiC:H-Probe bildete dabei eine Ausnahme. Abweichungen für *E* und *Y* ergeben sich, wenn h_c/t_f eine gewisse Grenze überschreitet, die bei ~0,55 für SiO₂ und bei ~0,15 für *a*-C:H liegt.

Tabelle 18. Zusammenfassung der Ergebnisse des EHA-Konzepts und Vergleich der dabei erhaltenen Werte mit den Ergebnissen der Kugeleindrücke

Probe	$\sigma_{\text{VM,Max}}^{\text{EHA}}$ (GPa)	Abw. Y (%)	$E_{\text{Film}}^{\text{EHA}}$ (GPa)	Abw. E (%)
SiC:H	3,98 ± 0,05	24	26,6 ± 0,5	1,5
SiO ₂	7,55 ± 0,14	0,67	78,4 ± 1,4	4,1
<i>a</i> -C:H	16,45 ± 0,22	-4,4	165,4 ± 3,8	-2,7

Für die oberhalb der genannten h_c/t_f -Grenze aufgetretenen Abweichungen wurden als Ursache für dieses Verhalten physikalische Mechanismen vorgeschlagen: die Ausdehnung der plastischen Zone (innerhalb des Schichtvolumens) bis an die Grenzfläche zum Substrat sowie deren Wechselwirkung bei weiterer Ausbreitung mit der Grenzfläche (für SiO₂, z.T. für SiC:H) und das Einsetzen von inelastischer Deformation im Substrat (für *a*-C:H). Das EHA-Konzept versagt, wenn das Eindringtiefe-Schichtdicken-Verhältnis einen für die gegebenen Schicht-Substrat-Eigenschaften kritischen Wert überschreitet.

5.2 Anwendung des EHA-Konzepts für eine α -C:H-Probenserie mit herstellungsgedingter Variation der Schichteigenschaften

Kommentar: Hier sollen nicht die physikalischen Zusammenhänge im Vordergrund stehen, die zu der Variation der mechanischen Schichteigenschaften führen, sondern die unter Kap. 5.1 verwendete Vorgehensweise bei der Verwendung des EHA-Konzepts zur routinemäßigen Charakterisierung angewandt und verifiziert werden. Gleichzeitig scheint solch eine Untersuchung am ehesten geeignet zu sein, eine Größenordnung bzgl. der Genauigkeit der ermittelten Werte für E und Y zu bestimmen.

5.2.1 Charakterisierung der Probenserie

Begonnen wurde mit der mechanischen Charakterisierung der zu untersuchenden Schichten mittels der herkömmlichen Methoden für E , Y und H (siehe Kap. 2.1/2.2); die Proben sind mit A bis F bezeichnet. Für die *elastischen Kugeleindrücke* sowie LPU-Messungen wurde ein Kugelindenter vom Radius $R = 3,1 \mu\text{m}$ verwendet. Zur Ermittlung der Härte wurden die MaxLasten der BERKOVICH-Eindrücke so gewählt, dass das Verhältnis von Kontakttiefe h_c und Eindringtiefe t_f bei $\sim 10\%$ liegt und somit praktisch der Substrateinfluss gering gehalten werden konnte. In **Tabelle 19** sind die Schichtdicken, der Abscheidedruck und die Eigenspannungen σ_{intrin} sowie mechanischen Kenngrößen E-Modul E_{elast} , Fließgrenze Y_{LPU} und Härte H der Schichten aufgeführt. Es ist ersichtlich, dass der Abscheidedruck von 1,5 Pa für Probe A um einen Faktor 10 auf 15 Pa (Probe F) erhöht wurde. Die Schichtdicke wurde konstant auf $\sim 1,25 \mu\text{m}$ eingestellt, um vergleichbare Bedingungen für die mechanischen Messungen zu gewährleisten.

Tabelle 19. Überblick zur untersuchten α -C:H-Probenserie: Abscheidedruck, Schichtdicke und den mechanischen Schichteigenschaften (Eigenspannung – σ_{intrin} , Härte – H , E-Modul – E_{elast} und Fließgrenze – Y_{LPU})

Probe	Abscheidedruck (Pa)	Schichtdicke (μm)	σ_{intrin} (GPa)	H (GPa)	E_{elast} (GPa)	Y_{LPU} (GPa)
A	1,5	1,25	-1,5	17,2	165	14,3
B	5,0	1,18	-1,4	16,1	145	12,9
C	7,5	1,25	-1,3	13,5	125	11,5
D	10,0	1,21	-1,0	11,8	113	10,9
E	12,5	1,19	-0,9	11,1	110,3	9,5
F	15,0	1,35	-0,8	10,3	91,4	8,6

Die gesamte Probenserie steht unter Druckspannungen, die von -1,5 GPa für Probe A auf -0,8 GPa für Probe E – um einen Faktor von ~ 2 – abnehmen. Durch die Variation des Abscheidedrucks änderte sich in erheblichem Maße der Ionenbeschuss der wachsenden Schicht, was neben den schon erwähnten Eigenspannungen σ_{intrin} ebenso zu einer deutlichen Änderung der Schichtstruktur führte. Die zu dieser Änderung beitragenden Mechanismen werden u. a. von PETER *et al.* [52] diskutiert. Nichtsdestotrotz führt die Variation des Abscheidedruckes letztlich zu einer deutlichen Variation der mechanischen Schichteigenschaften wie der Härte, dem E-Modul und der Fließgrenze.

Die Schichthärte (**Tab. 19**) liegt in einem Bereich von 17,2 GPa für Probe A und sinkt bis auf 10,3 GPa für Probe F kontinuierlich ab, d. h. bezüglich der Härte ist eine Abnahme um einen Faktor von $\sim 1,7$ mit steigendem Abscheidedruck zu verzeichnen. Eine ähnliche Abhängigkeit wurde für den E-Modul gefunden, der von 165 GPa (Probe A) auf 91 GPa (Probe F) mit steigendem Abscheidedruck absinkt (Abnahme um einen Faktor von $\sim 1,8$). Für die Ermittlung der Fließgrenze ist zunächst festzuhalten, dass das elastische Spannungsfeld in der Schicht sich als Superposition aus elastischem Feld des Kugelindenters und biaxialem Eigenspannungsfeld der Schicht ergibt. Insofern ist bei der Berechnung des resultierenden VON-MISES-Feldes für die *kritische Last* die Eigenspannung der Schicht eingegangen. Die resultierenden Fließgrenzen sind in **Tabelle 19** aufgeführt und weisen ebenfalls eine deutliche Abhängigkeit von dem Abscheidedruck auf; mit zunehmendem Druck sinkt diese von 14,3 GPa (Probe A) auf 8,6 GPa (Probe F) ab. Dieses stellt ebenso eine Reduzierung um einen Faktor von $\sim 1,7$ dar.

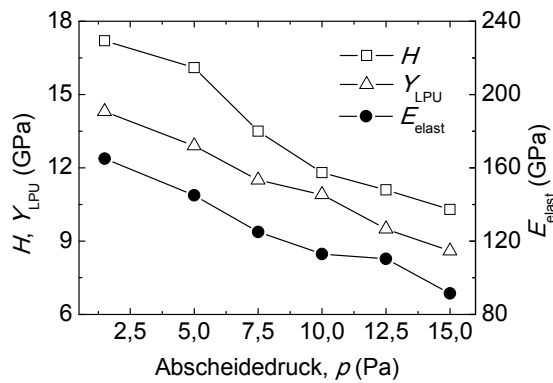


Abbildung 27. Darstellung der mechanischen Schichteigenschaften in Abhängigkeit des verwendeten Abscheidedrucks p : Härte – H , E-Modul – E_{elast} und Fließgrenze – Y_{LPU}

Zur Veranschaulichung der Abhängigkeiten vom Abscheidedruck sind die Werte für H , E_{elast} und Y_{LPU} in **Abbildung 27** aufgetragen. Alle drei Größen laufen nahezu parallel und weisen einen kontinuierlichen Abfall mit zunehmendem Abscheidedruck auf. Somit ergeben sich konstante Verhältnisse mit $E_{\text{elast}}/Y_{\text{LPU}} = (11,0 \pm 0,7)$ und $H/Y_{\text{LPU}} = (1,18 \pm 0,10)$. Diese Werte liegen in einem Bereich, der für solche Schichten typisch ist [2]. Ferner ist dies eine geeignete Probenserie für die Untersuchung zur Anwendbarkeit des EHA-Konzepts bei der Ermittlung von E und Y dünner Schichten anhand von Last-Tiefen-Kurven der BERKOVICH-Messung.

5.2.2 Anwendung des EHA-Konzepts

Analyse der Last-Tiefen-Kurven anhand zweier unterschiedlicher Anpassungsbereiche

Aufgrund dessen, dass das erzielte Verhältnis $h_c/t_f \approx 10\%$ ist, kann davon ausgegangen werden, dass die plastische Zone auf das Schichtvolumen begrenzt ist und Effekte, wie sie in Kap. 5.1 diskutiert worden sind, vermieden werden. Um einen für die routinemäßige Auswertung relevanten Aspekt zu erfassen, wurden zwei verschiedene Bereiche für die Anpassung der Entlastungskurve mit 20–98% (bez. 80%) und 50–98% (bez. 50%) der MaxLast bei der Ermittlung der *effInd*-Form untersucht.

Tabelle 20. Überblick zu den Ergebnissen des EHA-Konzepts für die Untersuchung zweier unterschiedlich weit ausgedehnter Anpassungsbereiche: 80% und 50% des oberen Teils der Entlastungskurve ($d_{2,4,6}$ ergaben sich entsprechend der Taylorentwicklung für zugehörige Kugelform)

OLIVER-PHARR-Methode			80%-Anpassungsbereich				50%-Anpassungsbereich			
p (Pa)	$E_{O\&P}$ (GPa)	$a_{O\&P}$ (μm)	a_{EHA} (μm)	d_0 (μm)	$d_{2,4,6}$	RMS (nm)	a_{EHA} (μm)	d_0 (μm)	d_2 (μm^3)	RMS (nm)
1,5	158,6	0,433	0,433	3,1	⁺ (Kugel)	0,229	0,429	4,0	3,5	0,078
5,0	149,1	0,400	0,401	3,0	s.o.	0,212	0,396	3,5	3,5	0,136
7,5	138,4	0,436	0,417	3,2	s.o.	0,347	0,422	3,6	7,5	0,096
10,0	116,4	0,467	0,457	3,6	s.o.	0,305	0,456	4,5	4,8	0,072
12,5	112,2	0,481	0,462	3,6	s.o.	0,463	0,466	4,0	11,0	0,136
15,0	98,7	0,500	0,491	3,8	s.o.	0,456	0,491	4,4	9,0	0,106

Die erhaltenen Parametersätze für $\{d_0; d_2; d_4; d_6\}$ einschließlich der zugehörigen RMS-Abweichungen sind in **Tabelle 20** aufgeführt. Verwendet man den Bereich von 80%, so ist die Anpassung unter Verwendung des d_0 -Koeffizienten ausreichend ($d_{2,4,6}$ ergaben sich entsprechend der Taylorentwicklung für zugehörige Kugelform), wobei dessen Wert geringfügig mit der Probennummer zunimmt. Für den Bereich von 50% sind die resultierenden d_0 - und d_2 -Koeffizienten angegeben, d_4 und d_6 waren auf unendlich gesetzt. Die RMS-Abweichung für alle vorgenommenen Anpassungen liegt bei $<0,5$ nm und bzgl. der unterschiedlichen Anpassungsbereiche deutet sich kein merklich unterschiedliches Verhalten an. Dass zeigt sich u. a. auch darin, dass die erhaltenen Kontaktradien praktisch gleich waren. Das legt nahe, dass beide für die Anpassung verwendeten Bereiche die Entlastungskurve ausreichend gut beschrieben haben. Die d_i -Koeffizienten zeigen eine graduelle Variation mit der Probennummer bzw. der Variation der mechanischen Eigenschaften.

Tabelle 21. Vergleich der Ergebnisse E_{EHA} und Y_{EHA} des EHA-Konzepts für beide untersuchte Anpassungsbereiche (80% und 50%)

p (Pa)	E-Modul, E^{EHA} (GPa)		$E_{80\%}/E_{50\%}$	Fließgrenze, Y^{EHA} (GPa)		$Y_{80\%}/Y_{50\%}$
	80%	50%		80%	50%	
1,5	157,8	154,2	1,02	15,40	14,23	1,08
5,0	143,9	144,1	1,00	14,20	13,58	1,05
7,5	129,9	129,9	1,00	13,00	12,17	1,07
10,0	101,6	100,9	1,01	10,47	9,64	1,09
12,5	95,3	94,6	1,01	10,14	9,56	1,06
15,0	82,2	81,3	1,01	8,94	8,43	1,06

In **Tabelle 21** sind für beide Anpassungsbereiche jeweils die erhaltenen E-Moduln E_{EHA} und die Werte der Fließgrenze Y_{EHA} für die Schicht angegeben. Die E_{EHA} -Werte für beide Bereiche fallen von 157,8 GPa auf 82,2 GPa (80%) bzw. von 154,2 GPa auf 81,3 GPa (50%) mit zunehmendem Abscheidedruck ab. Vergleicht man für jede Probe diese beiden Werte, so findet man eine Abweichung von maximal 2%, d. h. der beim EHA-Konzept verwendete Bereich für die Anpassung hat auf den E-Modul der Schicht keinen merklichen Einfluss. Die Situation ist etwas anders für die Fließgrenze, bei der die Werte für beide Bereiche einmal

von 15,4 GPa auf 8,94 GPa bzw. von 14,23 GPa auf 8,43 GPa mit zunehmendem Abscheidedruck abnahmen. Die Werte weichen hier für jede Probe um bis zu 9% voneinander ab und die Werte des Bereichs von 80% sind generell höher. Hier ist der Einfluss infolge des verwendeten Anpassungsbereichs merklicher. Trotz alledem liefert das EHA-Konzept bzgl. der E_{EHA} - und Y_{EHA} -Werte eine deutliche Abhängigkeit vom Abscheidedruck.

Vergleich der durch das EHA-Konzept bestimmten Werte mit denen der Kugeleindrücke

Der Vergleich der im vorherigen Abschnitt bestimmten Werte für E_{EHA} und Y_{EHA} zu den Referenzwerten von Kap. 5.2.1 wird in **Tabelle 22** geführt sowie sind zur Illustration dessen die entsprechenden Werte in den **Abbildungen 28** und **29** dargestellt.

Tabelle 22. Zusammenstellung der Abweichungen zwischen den Ergebnissen der *Kugeleindrücke* und des EHA-Konzepts

p (Pa)	$E_{\text{EHA}}/E_{\text{elast}}$	$Y_{\text{EHA}}/Y_{\text{LPU}}$ (80%)	$Y_{\text{EHA}}/Y_{\text{LPU}}$ (50%)
1,5	0,96	1,08	1,00
5,0	0,99	1,10	1,05
7,5	1,04	1,13	1,06
10,0	0,90	0,96	0,88
12,5	0,86	1,07	1,01
15,0	0,90	1,04	0,98

Der E-Modul der Schicht E_{EHA} in Abhängigkeit des Drucks liefert eine kontinuierliche Abnahme, wie es auch in den Werten des *Kugeleindrucksversuchs* gefunden wurde. Die resultierenden Übereinstimmungen von $E_{\text{EHA}}/E_{\text{elast}}$ liegen in einem Bereich von 0,86 bis 1,04. Hierfür wurde in der Tabelle nicht zwischen den beiden Anpassungsbereichen des EHA-Konzepts unterschieden. Die EHA-Werte sind generell kleiner, bis auf den Wert für Probe C ($p = 7,5$ Pa). Ferner ist ersichtlich, dass die Abweichungen für die Proben D bis F (größte Abscheidedrücke) mit bis zu 14% am größten sind. Für die Fließgrenze Y_{EHA} wurde zwischen den Werten des EHA-Konzepts bzgl. des Anpassungsbereichs unterschieden. Die Werte lieferten prinzipiell einen kontinuierlichen Verlauf mit dem Abscheidedruck (siehe **Abb. 29**). Die sich ergebenden Abweichungen streuen in einem Bereich von 0,88 bis 1,13, wobei ohne Probe D ($p = 10$ Pa) die Abweichungen für den Bereich von 50% generell bei kleiner 6% liegen würden und damit praktisch übereinstimmen.

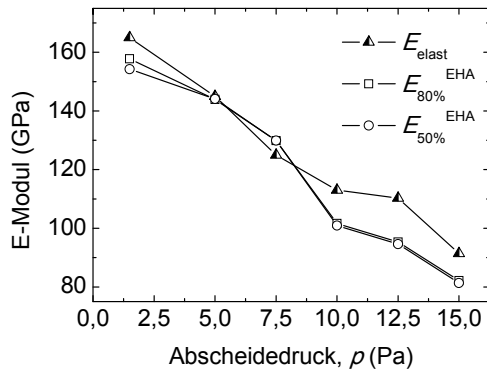


Abbildung 28. Darstellung des E-Moduls E^{EHA} in Abhängigkeit des verwendeten Abscheidedrucks p für die beiden untersuchten Anpassungsbereiche von 50 und 80%; zum Vergleich der E-Modul – E_{elast}

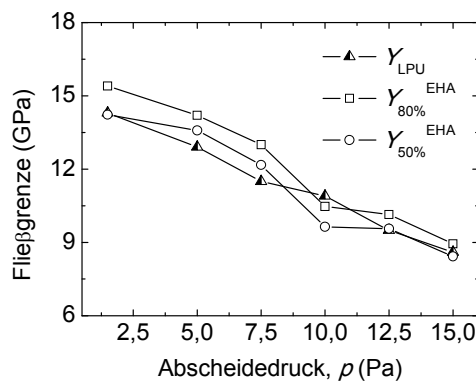


Abbildung 29. Darstellung der Fließgrenze Y^{EHA} in Abhängigkeit des verwendeten Abscheidedrucks p für die beiden untersuchten Anpassungsbereiche von 50 und 80%; zum Vergleich die Fließgrenze – Y_{LPU}

Einige Betrachtungen zur Genauigkeit des EHA-Konzepts

Eine bedeutende Frage im Hinblick auf eine routinemäßige Anwendung des EHA-Konzepts ist die Genauigkeit bzw. der Fehler der erhaltenen Ergebnisse. Die vorliegende Situation bzgl. der einzelnen Fehlereinflüsse ist derart komplex, dass eine geschlossene analytische Betrachtung der einzelnen Einflüsse für das Konzept praktisch nicht möglich ist.

Generell ist die gerätetechnische Auflösung für Kraft- und Wegmessung derart genau, dass dieser Einfluss im Rahmen dieser Fragestellung praktisch vernachlässigbar ist. Von Bedeutung sind demzufolge einerseits systematische Fehler (z. B. tatsächliche Kontaktfläche – siehe Kap. 2.1.1 – oder messbedingte Effekte wie thermische Drift) sowie aber auch z. B. Probenhomogenität und Rauheit, wobei letztere Beiden z. T. mittels statistischer Methoden berücksichtigt werden.

Da in das EHA-Konzept die Last-Tiefen-Kurven, die auch für die O&P-Methode verwendet werden, sowie $E_{\text{O\&P}}$ eingehen, wird sich zunächst für eine praktische Abschätzung der Größenordnung des Fehlers auf die Genauigkeit der O&P-Methode gestützt. Die einzelnen Fehlereinflüsse resultieren letztlich darin – wie u. a. einige FE-Simulationen aber auch experimentelle Arbeiten gezeigt haben –, dass der Fehler häufig in der Größenordnung von $\sim 10\%$ liegt (siehe z. B. [12,30,72]). Damit ist für das EHA-Konzept zunächst mit einem Fehler von bis zu $\sim 10\%$ zu rechnen.

Außerdem ist ein Fehler infolge der nur endlich genauen Anpassung des EHA-Ansatzes an die Entlastungskurve sowie des dafür zu verwendenden Bereichs der Entlastungskurve zu erwarten. Die Anpassung erfolgte immer mit RMS-Werten von <1 nm (z. B. s. **Tab. 20**). Anhand der Untersuchungen in Kap. 4.1 wurde der Einfluss unterschiedlicher d_i -Parametersätze (bzw. *effInd*-Formen) auf die Fließgrenze zu kleiner $<2\%$ bestimmt, zumindest für jenen Fall des Quarzglases. Der Einfluss des verwendeten Bereichs der Anpassung und die damit in Verbindung stehenden geringfügigen Änderungen der *effInd*-Form wurden anhand der *a*-C:H-Probenserie untersucht, wobei dieser von der Größenordnung $\leq 10\%$ ist.

Damit ergibt sich aus den Einzelbeiträgen der O&P-Methode (bis zu $\sim 10\%$) und der Verwendung des EHA-Konzepts ($\leq 10\%$) ein Gesamtfehler von 10–20%. Diese Größenordnung ist mit der Abweichung der E_{EHA} - und Y_{EHA} -Werte zu den E - und Y -Werten eines unabhängigen Verfahrens (*Kugeleindrucksversuche*) vergleichbar. Dieses lässt schlussfolgern, dass der für die *a*-C:H-Schichten gefundene Fehler infolge der Auswertung mit dem EHA-Konzept eine realistische Größenordnung darstellt. Damit sind im Hinblick auf eine routinemäßige Anwendung des EHA-Konzepts beide Anpassungsbereiche für die Auswertung geeignet.

5.2.3 Zusammenfassung

In Kapitel 5.2.2 wurde das EHA-Konzept zur Bestimmung des E-Moduls und der Fließgrenze von *a*-C:H-Schichten angewandt, die herstellungsbedingt stark variierende mechanische Eigenschaften aufwiesen. Hierfür wurden die Messkurven der BERKOVICH-Eindrücke verwendet. Die Untersuchungen ergaben eine praktische Übereinstimmung der Ergebnisse des EHA-Konzepts mit den Referenzwerten der *Kugeleindrücke*. Die Abweichungen beliefen sich auf weniger als 14% für E bzw. 13% für Y . Betrachtet man diese geringen Abweichungen und vergleicht diese zu den Verhältnissen $E_{\text{Film}}/E_{\text{Subs}}$ (Abnahme von 1 auf 0,6) sowie $Y_{\text{Film}}/Y_{\text{Subs}}$ (Abnahme von 1,3 auf 0,8), wird deutlich, dass der Substrateinfluss mit steigendem Abscheidedruck bei Verwendung des EHA-Konzepts entsprechend berücksichtigt wurde.

Die deutliche Abnahme beider Kenngrößen mit zunehmendem Abscheidedruck um einen Faktor von $\sim 1,7$ wurde mit den Werten des EHA-Konzepts ebenso gefunden und stellt damit einen weiteren experimentellen Nachweis dar, dass dieses Konzept zur Ermittlung des E-Moduls als auch der Fließgrenze geeignet ist. Ferner hat sich hiermit gezeigt, dass dieses Konzept zur routinemäßigen Untersuchung von Dünnschichtproben geeignet ist, wobei der dabei zu erwartende Fehler in der Größenordnung von $\sim 10\%$ liegt. In diesem Hinblick sind beide verwendete Anpassungsbereiche für praktische Messaufgaben mit entsprechenden Ungenauigkeiten (Größenordnung von 10%) für die Auswertung geeignet.

6 Anwendung des EHA-Konzepts für die mechanische Charakterisierung von *Low-k*-Materialien

Aufbauend auf den bisher gewonnenen Erkenntnissen erfolgt in diesem Kapitel die mechanische Charakterisierung der *Low-k*-Materialien mittels des EHA-Konzepts hinsichtlich E und Y . Ein Vergleich der erhaltenen Werte mit Ergebnissen von *Kugeleindrücken* wird vorgenommen – insofern diese möglich waren. Die Notwendigkeit der Erweiterung der bestehenden Verfahren zur Auswertung von Nanoindentations-Messungen wird bei der Untersuchung von *Low-k*-Materialien besonders deutlich. Zahlreiche Arbeiten sind zur mechanischen Charakterisierung dieser Schichtmaterialien veröffentlicht worden, wobei sich diese hauptsächlich auf die Ermittlung der Härte und des E-Moduls stützen. Typische Werte liegen hierfür im Bereich von $E = 0,5\text{--}15$ GPa und $H = 0,1\text{--}2,5$ GPa [19,73-79]. Typischerweise werden diese Materialien auf Si-Wafer abgeschieden und untersucht. Bei der Auswertung kam dann i. d. Regel die O&P-Methode in Verbindung mit der „10%-Regel“ zur Anwendung. Gerade bei diesen Schicht-Substrat-Verbünden mit E-Modulunterschieden von 10–300 bzw. Härteunterschieden von 5–100 ist die Anwendbarkeit dieser vorgenannten Regel besonders kritisch, insbesondere bei den typischerweise untersuchten Schichtdicken weniger hundert Nanometer [19,73-79]. Diesen Anmerkungen und den einleitenden Worten in Kap. 1 folgend ist eine genaue und zuverlässige Bestimmung von E und Y für die *Low-k*-Schichten notwendig.

Die besondere Vorgehensweise aus Kap. 2.4.3 für die spätere Charakterisierung solcher Materialien wird in 6.1 an einem Beispiel vorgestellt, das nicht porös ist und ebenfalls zur Gruppe der *Low-k*-Schichtmaterialien zählt. In 6.2 folgt dann die Verifizierung der zuvor erarbeiteten Vorgehensweise anhand einer Xerogel-Probenserie mit unterschiedlicher Porosität, die damit eine deutliche Variation der mechanischen Schichteigenschaften aufweisen sollte. Schließlich werden die mechanischen Eigenschaften zur Porosität korreliert.

6.1 Demonstration der Vorgehensweise am Beispiel eines nichtporösen *Spin-on*-Materials

6.1.1 Ermittlung von E und Y mithilfe von Kugeleindrucksversuchen

Für die *rein elastischen Kugeleindrücke* wurden MaxLasten von 1 und 5 mN für die verwendeten Kugelindenter von 8,4 und 48,8 μm Radius gewählt (siehe **Tab. 23**). Die Messkurve für 5 mN und deren Anpassung mit einer RMS-Abweichung von 0,21 nm sind in **Abbildung 30** gezeigt. Der so ermittelte E-Modul für die Schicht liegt bei 6,72 GPa. Die analoge Auswertung für den Indenter vom Radius 8,4 μm lieferte 6,85 GPa (RMS = 0,09 nm). Für den weiteren Vergleich wurden beide E-Moduln gemittelt und diese resultieren in einem Wert von $(6,8 \pm 0,08)$ GPa.

Tabelle 23. Übersicht zu den Ergebnissen der Kugeleindrücke in SOG zur Ermittlung des E-Moduls der Schicht

P (mN)	R (μm)	E_{elast} (GPa)	a (μm)	RMS (nm)
5	48,8	6,72	2,000	0,21
1	8,4	6,85	0,800	0,09

Für die LPU-Messungen wurde ein Kugelindenter vom Radius $4,2\text{ }\mu\text{m}$ gewählt. Der Mittelwert der *kritischen Last* der Einzelmessungen P_{krit} wurde zu einem Wert von $(670 \pm 135)\text{ }\mu\text{N}$ bestimmt. Die für diese Kraft folgende v-M-Sp-Verteilung lieferte ein Maximum mit $\sigma_{\text{vM,Max}} = (730 \pm 80)\text{ MPa}$. Dieser Wert wird als Fließgrenze Y_{Film} für diese Schicht betrachtet.

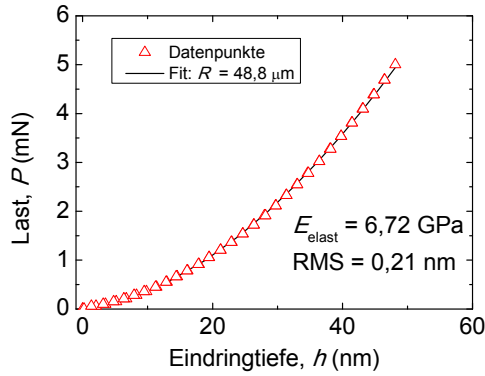


Abbildung 30. Last-Tiefen-Kurve des Eindrucks-experiments für den Kugelindenter vom Radius $48,8\text{ }\mu\text{m}$ und eine Maximallast von 5 mN ; Be- und Entlastungskurve sind nicht unterscheidbar.

6.1.2 EHA-Konzept für Last-Tiefen-Kurven von BERKOVICH-Eindrücken

Für die BERKOVICH-Eindrücke wurden Messlasten von $0,4$; $0,5$; $0,7$ und $1,0\text{ mN}$ genutzt und für diese Kurven der effektive E-Modul mithilfe der O&P-Methode ermittelt (s. **Tab. 24**). Diese Werte ($E_{\text{O\&P}}$) nehmen mit steigender Kontakttiefe deutlich von $14,6\text{ GPa}$ (für $h_c/t_f = 0,21$) auf $22,4\text{ GPa}$ (für $h_c/t_f = 0,35$) zu und zeigen damit den Einfluss des steiferen Si-Substrats an. Demgegenüber sind die Härtewerte praktisch konstant, der Mittelwert mit $\sim 1,15\text{ GPa}$ stellt dabei die repräsentative Schichthärte dar.

Tabelle 24. Übersicht zu den Ergebnissen der O&P-Methode für die BERKOVICH-Eindrücke in SOG

P (mN)	h_c (μm)	m	H (GPa)	$E_{\text{O\&P}}$ (GPa)
0,4	0,090	3,01	$1,10 \pm 0,06$	$14,6 \pm 1,0$
0,5	0,102	3,25	$1,11 \pm 0,06$	$16,4 \pm 1,4$
0,7	0,120	3,63	$1,17 \pm 0,05$	$19,3 \pm 1,2$
1,0	0,147	4,17	$1,19 \pm 0,04$	$22,4 \pm 1,4$

Für die Anpassung der Entlastungskurve zur Ermittlung der *effInd*-Form wurde hier ein Bereich von $20\text{--}98\%$ genutzt, wobei der d_0 -Koeffizient zur Beschreibung dieser ausreichte (s. **Tab. 25**). Die Güte der Anpassung in Form des RMS-Wertes liegt bei $<1\text{ nm}$. Die dann ermittelten E-Moduln für die Schicht lagen zwischen $4,75$ und $5,47\text{ GPa}$ (siehe **Tab. 25**) und die zugehörigen Max-v-M-Sp in einem Bereich von 827 MPa bis 970 MPa .

Tabelle 25. Übersicht zu den Ergebnissen des EHA-Konzepts für die BERKOVICH-Eindrücke in SOG

P (mN)	d_0 (μm)	a_{EHA} (μm)	RMS (nm)	$E_{\text{Film}}^{\text{EHA}}$ (GPa)	$\sigma_{\text{vM,Max}}^{\text{EHA}}$ (MPa)
0,4	3,1	0,311	0,80	4,75	827
0,5	3,2	0,326	0,68	5,47	970
0,7	4,25	0,379	0,82	5,43	961
1,0	6,1	0,456	1,03	5,18	907

6.1.3 EHA-Konzept für elastisch-plastische Last-Tiefen-Kurven von Kugeleindrücken

Im Folgenden wurden die Messkurven elastisch-plastischer Natur, die mittels *Kugeleindrücke* erhalten worden sind, ausgewertet. Dabei wurden zwei verschiedene Vorgehensweisen verwendet. Zum einen wurden die Messkurven des Kugelindenters vom Radius $48,8\ \mu\text{m}$ mithilfe des EHA-Konzepts in der bisherig verwendeten Form ausgewertet (s. Kap. 2.4.3). Hierfür wurde der Entlastungsbereich von 40–98% der Maximallast zur Ermittlung des *effektiven Indenters* angepasst. Die Last-Tiefen-Kurven für eine Maximallast von 15 und 20 mN einschließlich der erhaltenen Anpassungskurven (Fit) sind in den **Abbildungen 31 a** und **b** gezeigt.

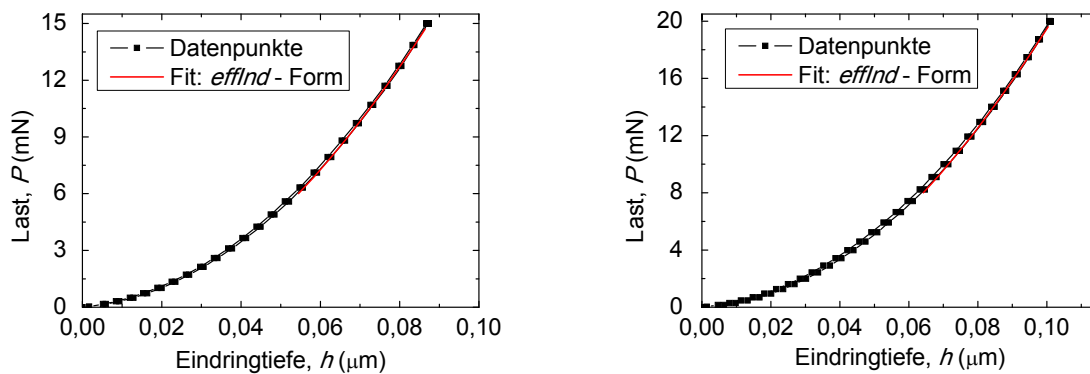


Abbildung 31. Elastisch-plastische Last-Tiefen-Kurve des Eindrucksexperiments für den Kugelindenter von $48,8\ \mu\text{m}$ -Radius und eine Maximallast von 15 mN (**a**, links) und 20 mN (**b**, rechts); Die Anpassung der Entlastungskurve wurde mit effektiven Indenteradien in **a** von $R_{\text{eff}} = 64\ \mu\text{m}$ und in **b** von $R_{\text{eff}} = 70\ \mu\text{m}$ vorgenommen. Die zwischen Be- und Entlastungskurve eingeschlossene Fläche nimmt in **b** gegenüber **a** geringfügig zu.

Für erstere wurde eine *effInd*-Form mit einem $d_0 = 128\ \mu\text{m}$ gefunden, wobei diese für die größere Last bei $d_0 = 140\ \mu\text{m}$ liegt. Diese Indenterformen entsprechen Kugelindentern mit einem vergrößerten effektiven Radius von $64\ \mu\text{m}$ und $70\ \mu\text{m}$ (vgl. Gl. (8) und (11), Kap. 2.1.2). Für diese *effInd*-Formen wurde dann das v-M-Sp-Feld für den Punkt der Maximallast berechnet, die bestimmten Maxima liegen bei 700 MPa (für 15 mN) bzw. bei 761 MPa (für 20 mN). Diese Maxima werden den Argumenten aus Kap. 2.4 folgend zunächst als Fließgrenze betrachtet.

Für die zweite Vorgehensweise (Kap. 2.4.3) wurden Kugeleindrücke mit einem Indenter vom Radius $4,2\ \mu\text{m}$ gemacht. Zur Auswertung der Entlastungskurve ist hierfür die *effInd*-Form auf eine Kugelform festgelegt, deren Radius durch die Anpassung der Entlastungskurve im Bereich von 40–98% der Maximallast ermittelt wurde. Dieser gefundene effektive Kugelradius wurde für jede Messkurve einer Lastserie von 0,3 bis 3,0 mN bestimmt. Die effektiven Kugelradien sowie die erhaltenen RMS-Abweichungen sind in **Tabelle 26** aufgeführt.

Aus diesen Radius-Last-Paaren $\{P_i; R_i\}$ wurden mithilfe von Gl. (16) mittels des Verfahrens der kleinsten Quadratsumme die fehlenden Konstanten (*const.*, k) angepasst. Diese Paare $\{P_i; R_i\}$ sind in **Abb. 32** zusammen mit der resultierenden Gleichung $R_{\text{eff}} = 4,896 \cdot P^{0,281}$ aufgetragen. Es ist deutlich, dass der ermittelte effektive Kugelradius immer deutlich größer als der nominelle Radius von $4,2\ \mu\text{m}$ ist und mit steigender Last ebenso zunimmt. Insofern sollte es auch die Extrapolation zu dem Punkt erlauben, an dem die plastische Deformation gerade ein-

setzt und der effektive Kugelradius gleich dem nominellen Kugelradius ist. Die Auflösung des gefundenen Zusammenhangs nach der *kritischen Last* $P_0 = (R_0 / \text{const})^{1/k}$ (siehe Kap. 2.4.3) lieferte einen Wert von 0,580 mN. Die für diese Last berechnete v-M-Sp-Verteilung lieferte ein Maximum in der Schicht mit 684 MPa, das wiederum als Fließgrenze betrachtet wird.

Tabelle 26. Ergebnisse des EHA-Konzepts angewandt auf elastisch-plastische Kugeleindrücke ($R = 4,2 \mu\text{m}$); k. A. – nicht ermittelbar, obwohl die Messlasten im rein elastischen Deformationsbereich liegen

P (mN)	$E_{O\&P}$ (GPa)	$2R_{\text{eff}} = d_0$ (μm)	RMS (nm)
0,3	20,0	k. A.	k. A.
0,6	23,8	k. A.	k. A.
0,9	25,3	9	0,334
1,2	28,1	11	0,504
1,5	30,2	11	0,529
1,8	32,2	11,5	0,603
2,1	34,9	12	0,730
2,4	36,9	12,5	0,827
2,7	38,7	12,7	0,832
3,0	40,7	13,5	0,911

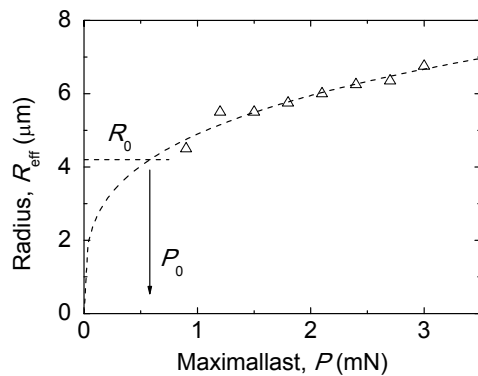


Abbildung 32. Darstellung der effektiven Indenter-radien als Funktion der Maximallast für die elastisch-plastischen Kugeleindrücke des Indenters mit $4,2 \mu\text{m}$ -Radius; Ebenso ist die Anpassung der $\{P_i; R_i\}$ -Wertepaare nach **Gl. (16)** mit $R_{\text{eff}} = 4,896 \cdot P^{0,281}$ eingezeichnet.

6.1.4 Diskussion

Zur Übersicht wurden die für die untersuchte Schicht ermittelten E-Modulwerte in **Tabelle 27** und die Werte für die Fließgrenze in **Tabelle 28** zusammengestellt. Die *elastischen Kugeleindrücke* lieferten einen Wert von $(6,8 \pm 0,08)$ GPa. Die Analyse der BERKOVICH-Messungen mithilfe des EHA-Konzepts ergab E-Modulwerte in einem Bereich von 4,75–5,47 GPa, die praktisch von der Maximallast unabhängig waren. Betrachtet man die Tatsache, dass die Maximallast um einen Faktor 2,5 erhöht wurde und die E-Modulwerte praktisch konstant waren, erlaubt dieses eine Mittelwertbildung mit $(5,2 \pm 0,4)$ GPa. Insbesondere wird dies deutlich, wenn man dem gegenüber den Anstieg des effektiven E-Moduls (O&P-Methode) von 14,6 GPa für 0,4 mN auf 22,4 GPa für 1,0 mN – also um 50% – betrachtet. Trotzdem ist generell dieser EHA-Wert mit 5,2 GPa um ~30% niedriger als der Wert von 6,8 GPa, bestimmt über den *elastischen Kugeleindruck*.

Die Fließgrenze Y_{Film} wurde mittels der LPU-Messungen zu einem Wert von (730 ± 80) MPa bestimmt. Betrachtet man die EHA-Werte, die für die BERKOVICH-Messungen erhalten worden sind, so scheinen diese ebenso praktisch unabhängig von der verwendeten Last zu sein, liegen aber um 14–32% über dem Wert der LPU-Messung.

Tabelle 27. Übersicht zu den Ergebnissen für den E-Modul der SOG-Schicht

Messung	Indenter	E_{Film} (GPa)
Elastisch	Kugel	$6,8 \pm 0,08$
EHA	Berkovich	$5,2 \pm 0,4$

Es sind an dieser Stelle zwei Aspekte zu diskutieren: Zum einen den Ausführungen in Kap. 5.1.4 folgend (siehe PANICH *et al.*) ist für die in diesem Fall erzielten Tiefen mit $h_c/t_f = 0,21$ – $0,35$ wiederum von keinem Effekt infolge der unterschiedlichen Fließgrenze des Substrats auszugehen, der sich auf das Eindrucksverhalten des Schicht-Substrat-Verbundes auswirkt. Bestätigung findet dies in der Tatsache, dass die ermittelten Härtewerte in diesem Tiefenbereich nahezu konstant sind und damit dieser Substrateinfluss praktisch vernachlässigbar ist. Infolge des großen E-Modulunterschieds $E_{\text{Subs}}/E_{\text{Film}}$ von ~ 24 ist wiederum zu erwarten, dass die plastische Zone bei den vorliegenden relativen Eindringtiefen von $0,21$ – $0,35$ an die Grenzfläche gestoßen ist [37] und in ihrer weiteren Ausdehnung durch die Grenzfläche stark beeinflusst wurde. Somit ist davon auszugehen, dass die Kontaktsituation sowohl für die Ermittlung der Fließgrenze der Schicht als auch des E-Moduls nicht mehr mittels des EHA-Konzepts adäquat beschrieben werden konnte. Dieses scheint insofern wieder plausibel, als dass die laterale Ausbreitung der plastischen Zone innerhalb des Schichtvolumens einen deutlichen Einfluss ausübt, das EHA-Konzept allerdings nur Verschiebungen in normaler Richtung auswertet. Für die Ermittlung des E-Moduls der Schicht scheint sich dieser Effekt hier in stärkerem Maße auszuwirken, als wie dies bei der SiC:H-Schicht (Kap. 5.1.4) der Fall war.

Interessanterweise liefert zum anderen das EHA-Konzept insofern in sich konsistente Ergebnisse, als dass die erhaltenen Werte praktisch von der Maximallast unabhängig sind. Besonders deutlich wird dies, wenn man die Unterschiede zwischen den Substrat- und Schichteigenschaften mit Verhältnissen von ~ 24 (für E) und ~ 15 (für Y) betrachtet. Dass deutet an, dass für diejenigen Kontaktsituationen, die einen konstanten Härtewert $H_{\text{O\&P}}$ liefern, mittels des EHA-Konzepts in einem gewissen Sinne eine Berücksichtigung der höheren Steifigkeit des Substrats zwar erfolgt, diese Kontaktsituationen (des untersuchten h_c/t_f -Bereichs) aber generell nicht mehr adäquat mittels dieses Konzepts modelliert werden können und damit diese Abweichungen verursacht worden sind. Um Letztere aufzuklären, wären Kontaktbedingungen für $h_c/t_f < 0,21$ einzustellen gewesen, die es gestattet hätten den Einfluss der Wechselwirkung der *plastischen Zone* der Schicht mit der Grenzfläche zum Substrat zu minimieren. Für diese untersuchte Probe waren solche Eindrücke für kleinere Eindringtiefen (und Kräfte) jedoch messtechnisch nicht mehr in ausreichender Genauigkeit möglich.

Tabelle 28. Übersicht zu den Ergebnissen für die Fließgrenze der SOG-Schicht

Messung	R (μm)	E_{elast} (GPa)	P (mN)	a (μm)	$\sigma_{\text{vM,Max}}$ (MPa)
LPU	4,2	6,8	$0,67 \pm 0,135$	0,589	730 ± 80
EHA	Berkovich	–	$0,4 - 1,0$	$0,341 - 0,518$	$827 - 970$
EHA-Extrapol.	4,2	6,8	0,58	0,566	684
EHA	$R_{\text{eff}} = 64$	6,8	15	2,890	700
EHA	$R_{\text{eff}} = 70$	6,8	20	3,200	761

Für die Ermittlung der Fließgrenze mittels des EHA-Konzepts scheinen insbesondere die elastisch-plastischen Kugeleindrücke geeignet zu sein, da – wie man den Last-Tiefen-Kurven (**Abb. 31**) entnehmen kann – nur wenig plastische Deformation aufgetreten ist. Dieses stellt damit wie bereits in Kap. 2.4.3 eingeführt eine andere Situation als wie beim BERKOVICH-Eindruck (mit stetiger plastischer Deformation von Beginn an) dar.

In der Auswertung wurden zwei Varianten verfolgt, einmal für den Indenter mit $48,8 \mu\text{m}$ -Radius und zum anderen für den Kugelindenter vom Radius $4,2 \mu\text{m}$ (*EHA-Extrapolationsmethode*). Die erste Variante ist nur anwendbar, solange die *elastischen Indenterspannungen* beim Eindruck dominieren und der Anteil plastischer Deformation gering ist. Um dieses zu prüfen, wurden die beiden Maximallasten von 15 mN und 20 mN untersucht, die Max-v-M-Sp mit 700 MPa und 761 MPa ergaben. In den Last-Tiefen-Kurven sind die sehr kleine zwischen Be- und Entlastungszeit eingeschlossene Flächen und die beinahe vollständige elastische Entspannung des Materials (Resteindringtiefe fast gegen null) Anzeichen dafür, dass die elastischen Spannungen hier dominierend waren. Der für die Last von 20 mN erhaltene geringe Anstieg auf 761 MPa wird dem zunehmenden Einfluss infolge der plastischen Deformation zugeschrieben und der Wert von 700 MPa als vertrauenswürdiger eingestuft.

Die *EHA-Extrapolationsmethode* erlaubt die Extrapolation in einen Zustand, indem die *elastischen Indenterspannungen* dominieren (Anteil plastischer Deformation gegen null geht). Für diese Variante wurde ein Wert von 684 MPa als Fließgrenze ermittelt, der um weniger als 2% von dem Wert des „ $48,8 \mu\text{m}$ -Indenters“ abweicht. Das zeigt auf der einen Seite, dass diese Extrapolation geeignet ist, eine entsprechende Korrektur für die Messkurven des Bereiches mit einem höheren Anteil an aufgetretener plastischer Deformation vorzunehmen. Dieser höhere Anteil an plastischer Deformation zeigt sich u. a. in den gefundenen *effInd*-Radien, die deutlich größer als der nominelle Kugelradius sind.

Entscheidend ist aber, dass die mittels der beiden Varianten gefundenen Fließgrenzewerte nur um weniger als 7% von dem Wert der LPU-Messung abweichen. Somit konnte hier erstmalig der direkte Nachweis geführt werden, dass mithilfe dieser beiden Varianten die Fließgrenze ermittelt werden kann. Diese Tatsache ist insbesondere für Materialien mit sehr geringem E-Modul und sehr geringer Fließgrenze relevant, da dort keine *rein elastischen* Eindrücke möglich sind und somit auch nicht der elastisch-plastische Übergang mithilfe der konventionellen Nanoindentations-Technik detektiert werden kann. Letzteres wäre messtechnisch vermutlich nur mittels AFM-basierender Gerätetechnik (viel kleinerer Kraftbereich) möglich.

Die für die *kritische Last* der *EHA-Extrapolationsmethode* folgende Kontaktsituation sollte mit derjenigen bei der LPU-Messung vergleichbar sein (gleicher Kugelindenter). Dass dieses in der Tat so ist, zeigt der Vergleich der *kritischen Lasten* mit $(0,67 \pm 0,135)$ mN für die LPU-Messung und den 0,58 mN der *EHA-Extrapolationsmethode*. Betrachtet man die Fehlerbalken, so ist von einer Übereinstimmung zwischen beiden zu sprechen. Der gefundene Unterschied liegt sicherlich darin begründet, dass man sich im Rahmen der Extrapolation vom elastisch-plastischen Deformationsbereich an die *kritische Last* annähert, wobei im Rahmen der LPU-Messungen man sich vom Bereich des elastischen Kontakts an die *kritische Last* annähert.

6.1.5 Zusammenfassung

In 6.1 wurde anhand der Untersuchung eines nichtporösen *Low-k*-Materials der erste experimentelle Nachweis geführt, dass das EHA-Konzept angewandt auf elastisch-plastische Kugeleindrücke zur Ermittlung der Fließgrenze verwendet werden kann. Hierfür wurden zu Vergleichszwecken LPU-Messungen durchgeführt. Das EHA-Konzept wurde in Form zweier verschiedener Varianten verwendet. Für Kugelindentoren können einerseits solche elastisch-plastischen Kontaktsituationen direkt ausgewertet werden, solange die *kritische Last* nur geringfügig überschritten wurde. Die aufgetretene plastische Deformation resultiert in einer kleinen eingeschlossenen Fläche zwischen Be- und Entlastungszeit, so dass die Entlastungskurve mit einer *effInd*-Form angenähert werden kann, die einen etwas größeren *effInd*-Radius zur Folge hat. So ist auch plausibel, dass dieser Zustand noch ausreichend durch die *elastischen Indenterspannungen* modelliert werden kann und die Ermittlung der Fließgrenze erlaubt. Es stellt aber eine qualitativ andere Situation für die Ermittlung der Fließgrenze dar, als wie das in Kap. 5.1 der Fall war. Dort wurden BERKOVICH-Eindrücke mit einem Eindrucksregime verwendet, bei dem schon von Beginn an stetig plastische Deformation stattfindet und nur unter bestimmten Umständen die Fließgrenze ermittelt werden konnte. Verwendet man andererseits die *EHA-Extrapolationsmethode* – zweite Variante –, so werden die Eindrucksexperimente mit einem größeren Anteil an plastischer Deformation bis zu dem Punkt extrapoliert, an dem der effektiv wirkende Indenter dem nominellen Indenter entspricht. Dieser Zustand (Einsetzen der plastischen Deformation) konnte wiederum durch das elastische Feld des Indenters beschrieben werden und entspricht im Prinzip derjenigen Situation bei der LPU-Messung, nur dass man sich auf zwei verschiedenen Wegen näherte. Beide Varianten lieferten praktisch ein und denselben Wert für die Fließgrenze und stimmen mit dem Wert der LPU-Messung bis auf wenige Prozent überein. Damit konnte die in PUSCHMANN *et al.* [42] vorgeschlagene *EHA-Extrapolationsmethode* für die Verwendung im Rahmen des EHA-Konzepts bestätigt werden. Im Falle der BERKOVICH-Eindrücke hat sich für das EHA-Konzept im Hinblick auf den Substrateinfluss gezeigt, dass bei der Auswertung prinzipiell in sich konsistente Werte für den E-Modul und die Fließgrenze unter Berücksichtigung der Substrateigenschaften erhalten werden – ungeachtet der erhaltenen Abweichungen.

6.2 Untersuchung der porösen Xerogel-Proben

6.2.1 Charakterisierung der Proben (FTIR-Messungen, Porosität und Massendichte)

Ergebnisse

Ein Überblick über die mit 1–5 nummerierten Xerogel-Proben ist in **Tabelle 29** gegeben, in der sowohl die Herstellungsbedingungen als auch Schichtdicke, Brechzahl und k -Wert aufgeführt sind. Die Schichtdicken wurden so eingestellt, dass diese ca. im Bereich von 600–700 nm liegen. Sowohl für die Brechzahl als auch den k -Wert wurde eine kontinuierliche Abnahme mit steigender Probennummer 1 bis 5 bzw. zu erwartender zunehmender Porosität gefunden. Untersucht man die mechanischen Eigenschaften dieser porösen Proben, so stellt sich die Frage, inwieweit das Skelettmaterial für die Proben 1–5 dasselbe ist oder ob es von der Porosität abhängt. Hierfür wurden FTIR-Messungen gemacht, um Aussagen über die Struktur des Skelettmaterials bzw. evtl. strukturelle Änderungen des Netzwerks machen zu können. Die FTIR-Spektren für die 5 Proben sind in **Abbildung 33** gezeigt. Schwingungsbanden im Bereich von 1000–1250 cm^{-1} , die vom Si-O-Si-Skeletts herrühren, sind für alle Proben zu finden. Im Grunde sind keine signifikanten Verschiebungen von charakteristischen Schwingungspeaks zu beobachten, ausgenommen einer kleinen Abweichung im Absorptionsbereich von $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$, die höchstwahrscheinlich eine geringfügige Änderung der Vernetzung des Skeletts andeutet. Schließlich kann festgehalten werden, dass die untersuchten Proben eine ähnliche chemische Struktur haben und keine signifikanten Änderungen in der Vernetzung zu beobachten waren.

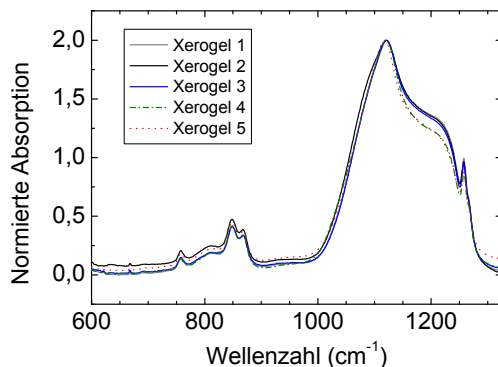


Abbildung 33. FTIR-Spektren der Xerogel-Proben mit Si-O-Si-Schwingungsbanden im Bereich von 1000–1250 cm^{-1} ; Eine geringfügige Auffälligkeit im Bereich um 1200 cm^{-1} ist sichtbar, die vermutlich durch eine geringfügige Variation der Vernetzung verursacht wurde.

Neben der Porosität können mithilfe der EP-Messungen ebenso die Porengrößenverteilungsfunktion (PVF) bestimmt werden. Hierfür wurden unter der Annahme einer bestimmten Porenform die Hysteresekurven (**Abb. 34 a**) mit einem Modell, das die Porengröße in Beziehung zum relativen Druck bei Adsorption/Desorption setzt, ausgewertet. Für eine nähere Beschreibung siehe BAKLANOV *et al.* [56]. Die erhaltenen PVF – siehe **Abb. 34 b** – wurden hinsichtlich ihres Maximums untersucht, welches den mittleren Porenradius widerspiegelt. Dieser Porenradius nahm von 2,5 auf 4,4 nm mit steigender Probennummer zu, wobei die einzelnen Werte in **Tabelle 30** aufgelistet sind. Zusätzlich sind in dieser Tabelle die ermittelten

Porositätswerte, zum einen die offene Porosität (EP) sowie die Gesamtporosität (EMA-MG), und die mittels SAW und XRR bestimmten Dichtewerte enthalten.

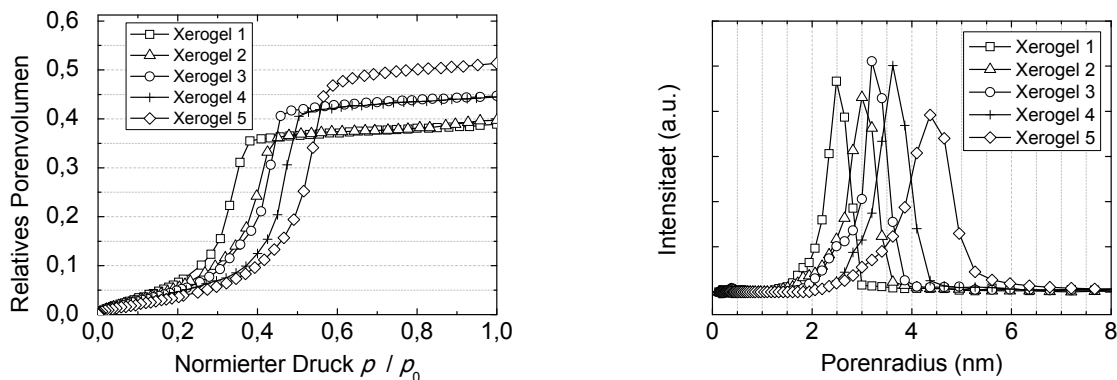


Abbildung 34. Darstellung der **a** (links) Adsorptions-Desorptions-Kurven der EP-Messungen und **b** (rechts) der Porengrößenverteilungsfunktion

Tabelle 29. Übersicht zu den Herstellungsbedingungen der porösen Schichtproben sowie zu deren Schichtdicke, *k*-Wert und Brechungsindex

Probe	Gesamt-geliezeit (min)	Gelie- umgebung	Schichtdicke (nm)	Brechungs- index (@632 nm)	<i>k</i> -Wert
1	100	-	609 ± 6	1,26	2,63 ± 0,02
2	120	-	714 ± 6	1,25	2,56 ± 0,10
3	160	Lösungsmittel	596 ± 5	1,24	2,42 ± 0,04
4	280	Lösungsmittel	678 ± 4	1,22	2,38 ± 0,05
5	280	Lösungsmittel/H ₂ O	658 ± 6	1,20	2,08 ± 0,02

Tabelle 30. Übersicht zu den Ergebnissen der Porositäts- und Dichtemessung einschließlich des mittleren Porenradius

Probe	Mittlerer Poren- radius (nm)	Offene Porosität mit EP (Vol.-%)	Porosität (EMA-MG) (Vol.-%)	Effektive Massendichte mit XRR (g/cm ³)	Effektive Massendichte mit LSAW (g/cm ³)
1	2,5	38,9	43,0 ± 0,1	1,07 ± 0,01	1,07 ± 0,01
2	3,0	39,7	45,3 ± 0,1	1,02 ± 0,01	1,01 ± 0,01
3	3,2	44,7	47,7 ± 0,1	0,90 ± 0,01	0,98 ± 0,01
4	3,6	44,5	52,1 ± 0,1	0,83 ± 0,01	0,89 ± 0,01
5	4,4	51,4	57,4 ± 0,1	0,73 ± 0,01	0,78 ± 0,01

Die Porositätswerte sind in **Abbildung 35** über der Probennummer grafisch aufgetragen. Es wird deutlich, dass die EMA-MG-Werte von 43,0 Vol.-% (Probe 1) auf 57,4 Vol.-% (Probe 5) zunehmen. Dagegen verhalten sich die EP-Werte anders, die diskontinuierlich von 38,9 auf 51,4 Vol.-% zunehmen. Die EP-Porositätswerte für die Proben 1 und 2 sind annähernd gleich wie auch für die Proben 3 und 4; Probe 5 ist wiederum verschieden. Die Schichtdichtewerte (siehe **Tab. 30**) zeigen einen monotonen Abfall von 1,07 g/cm³ (Probe 1) auf 0,78 g/cm³ (Probe 5) bzw. 0,73 g/cm³ (Probe 5) für SAW und XRR.

Diskussion für Porosität, Dichte und *k*-Wert

Für die Probenserie wurde eine mit der Probennummer zunehmende Porosität gefunden, sowohl anhand der EP- als auch der VASE-Messung (EMA-MG). Das zeigt in erster Linie, dass die Auswahl der Herstellungsbedingungen geeignet war, einen Probensatz mit breiter Variation der Porosität zu erhalten. Die Porositätswerte beider Verfahren erstrecken sich über einen Porositätsbereich von 13–15 Vol.-%, wobei dieses einer Zunahme um einen Faktor von $1,30 \pm 0,05$ entspricht. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass die EMA-MG-Porosität gegenüber der EP-Porosität um 3,0–7,6 Vol.-% größer ist. Im Gegensatz zu EMA-MG liefert EP das offene Porenvolumen, während die Gesamtporosität (EMA-MG) sowohl offenes als auch dem Adsorbat nicht zugängliches Porenvolumen enthält. Infolgedessen repräsentiert der Unterschied zwischen den EP- und EMA-MG-Werten die offene Porosität¹³ mit 5 ± 1 Vol.-%. Dieser Teil von ~10% der Gesamtporosität ist ein plausibler Wert, da der Großteil der Porosität erwartungsgemäß infolge der Verdampfung des Wassers und des Lösungsmittels während der Herstellung offen ausgeprägt sein sollte.

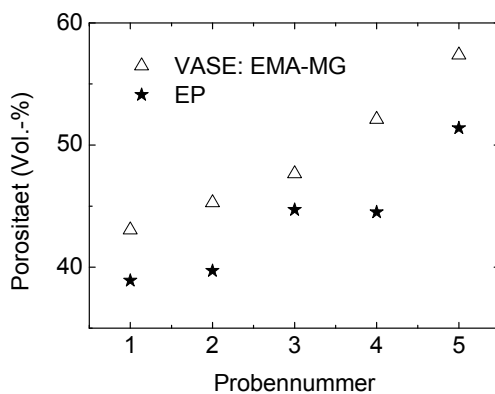


Abbildung 35. Vergleich der Porositätswerte aus EP und VASE-Messung (EMA-MG)

Interessanterweise korreliert das Verhalten der EP-Werte gut mit der Gelierumgebung – siehe **Tab. 29**. Diese ist für Probe 1 und 2 gleich, allerdings gegenüber der von 3 und 4 verschieden, bei denen ein Lösungsmittel verwendet wurde. Für Probe 5 wurde zusätzlich gegenüber denjenigen für 3 und 4 Wasser verwendet. Somit kann dieser Herstellungsprozess bezüglich der verwendeten Gelierumgebung in drei Gruppen unterschieden werden, die sich in den EP-Werten widerspiegeln. Damit liegt es nahe, dass die offene Porosität sehr anfällig auf die Gelierumgebung ist, die Gesamtporosität aber eher durch die Gelierzeit beeinflusst wird.

Beide Dichtewerte (SAW und XRR) zeigen ein kontinuierliches Verhalten mit einer monotonen Abnahme von Probe 1 zu Probe 5, wobei die Abnahme durch einen Faktor mit 1,48:1 und 1,37:1 für XRR und SAW charakterisiert wird. Hiermit wird das stetige und monotone Ver-

¹³ Währenddessen sich die Gesamtporositätswerte monoton mit der Probennummer änderten, sind die für Probe 3 und 4 erhaltenen EP-Porositätswerte praktisch gleich. Nur aus diesem Grund ist der Unterschied zwischen den EP- und EMA-MG-Werten für Probe 4 derart groß. Für die anderen Proben ist dieser Unterschied deutlich kleiner mit 4,1 bis 6,0 Vol.-%.

halten der Gesamtporosität bestätigt, währenddessen das stufenweise Verhalten der EP-Werte nicht wiedergefunden werden konnte. Die SAW-Dichten sind meist geringfügig höher, trotz alledem sind die Ergebnisse beider Methoden im Rahmen der Messgenauigkeit als in praktischer Übereinstimmung zueinander zu sehen. Für die weitere Diskussion wurde deshalb eine Mittelwertbildung beider Werte vorgenommen (siehe **Tab. 31**). Der Fehler wurde aus der Standardabweichung der Einzelmessung und den Abweichungen zwischen beiden Methoden zu einem Wert von $\pm 5\%$ abgeschätzt.

Somit ergibt sich eine Reduzierung der Dichte um einen Faktor von 1,43 mit steigender Porosität. Vergleicht man diesen Faktor mit der Abnahme bzw. Zunahme der Porosität (EP und EMA-MG) mit einem Faktor von 1,33, so heißt dieses, dass die Dichtereduzierung größer als die Porositätszunahme ist. Diese Tatsache kann durch eine Änderung der Skelettdichte verstanden werden. Benutzt man die Dichtewerte sowie die Gesamtporosität und berechnet daraus die Skelettdichte, so erhält man eine kontinuierlich mit der Probennummer abnehmende Dichte von $1,88 \text{ g/cm}^3$ für Probe 1 auf $1,77 \text{ g/cm}^3$ für Probe 5 (**Tab. 31**). Diese Dichtewerte des Skeletts sind um $\sim 20\%$ niedriger als die Massendichte des dichten amorphen SiO_2 mit ca. $2,21 \text{ g/cm}^3$ [55]; ebenso nimmt diese Skelettdichte mit zunehmender Porosität geringfügig ab.

Tabelle 31. Übersicht zu der mittleren Massendichte der Xerogel-Proben sowie der Massendichte des Skelettmaterials

Probe	Mittlere Schichtdichte aus XRR und SAW (g/cm^3)	Skelett- dichte (g/cm^3)
1	$1,07 \pm 0,05$	$1,88 \pm 0,02$
2	$1,02 \pm 0,05$	$1,86 \pm 0,02$
3	$0,94 \pm 0,05$	$1,80 \pm 0,02$
4	$0,86 \pm 0,04$	$1,79 \pm 0,02$
5	$0,75 \pm 0,04$	$1,77 \pm 0,03$

Solch eine ähnliche Betrachtung kann auch anhand der Abnahme der k -Werte mit einem Faktor von $\sim 1,26$ (von Probe 1 auf 5) geführt werden, indes für die Zunahme der Porosität (EMA-MG) ein Faktor von 1,33 – wie bereits erwähnt – zu verzeichnen ist. Hierfür wurde ein effektiver Medium Ansatz für die Dielektrizitätszahl der porösen Schicht in der Form $k = \Pi + (1 - \Pi) k_{\text{Skelett}}$ angesetzt, bei dem k und k_{Skelett} sich auf die poröse Schicht und das Skelettmaterial beziehen. Der Parameter Π ist die Porosität. Löst man diese Gleichung bezüglich des k -Wertes des Skeletts auf, so erhält man Werte in einem Bereich von 3,53 bis 3,86, die ihrerseits geringfügig von der Probennummer abhängen. Dieser erhaltene Wert ist geringfügig niedriger als der Wert für dichtes amorphes SiO_2 mit 3,9 [55] und untermauert die oben getroffenen Aussagen. Das Skelettmaterial hat nicht nur eine reduzierte Massendichte, sondern auch einen reduzierten k -Wert, die beide ihrerseits von der Porosität abhängen.¹⁴

¹⁴ Eine weiterführende Analyse der k -Werte in Verbindung mit der Dichte wurde nicht angestrebt, da diese Messungen an dem zweiten parallelen Probensatz angefertigt worden sind.

Zusammenfassend wurde festgestellt, dass die untersuchte Probenserie eine kontinuierliche Zunahme der Porosität bzw. Abnahme der Dichte mit der Probennummer zeigt und das Skelettmaterial bezüglich seiner Struktur im Wesentlichen gleich ist, zumindest konnten keine signifikanten Änderungen diesbezüglich ausgemacht werden. Dieses Skelettmaterial hat allerdings gegenüber dem dichten SiO_2 eine reduzierte Massendichte sowie einen reduzierten k -Wert.

6.2.2 Ermittlung des E-Moduls der Schichten

Zur Ermittlung des E-Moduls der Schichten wurden neben den *Eindrucksversuchen* auch SAW-Messungen genutzt. Die bei dieser Messung erhaltenen Dispersionskurven sind in **Abb. 36** für die Probe 1 und 5 gezeigt. Wie bereits im Kapitel 3.4 erklärt, war es hier aufgrund der in den Dispersionskurven aufgetretenen Krümmung möglich, gleichzeitig E-Modul und Dichte zu ermitteln. Dieser deutliche Unterschied in der Dispersionskurve führte zu einer deutlichen Variation bezüglich des E-Moduls als auch der ermittelten Dichte der Schicht mit 3,4 GPa (und $1,07 \text{ g/cm}^3$ für Probe 1) und 1,2 GPa (und $0,78 \text{ g/cm}^3$ für Probe 5). Die erhaltenen SAW-Werte für den E-Modul sind in **Tabelle 34** aufgeführt.

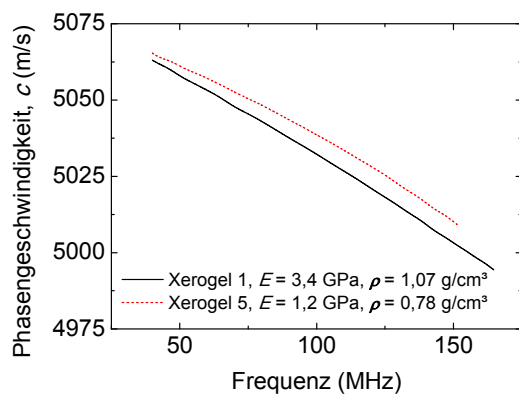


Abbildung 36. LSAW-Dispersionskurven der Xerogel-Proben 1 und 5; Die resultierenden Schichtdichten mit $1,07 \text{ g/cm}^3$ und $0,78 \text{ g/cm}^3$ sowie die E-Moduln mit 3,4 GPa und 1,2 GPa sind beispielhaft für die Proben 1 und 5 angegeben.

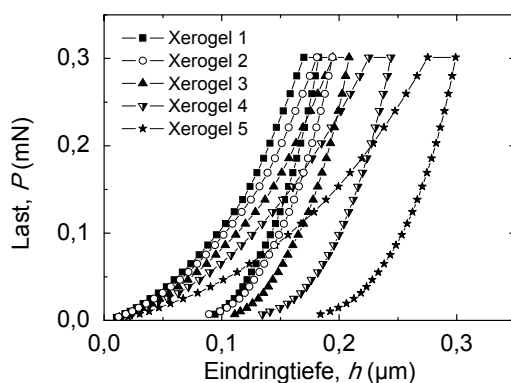


Abbildung 37.

Last-Tiefen-Kurven der BERKOVICH-Messungen des Xerogel-Probensatzes verglichen bei einer MaxLast von 0,3 mN; Je größer die Probennummer (Porosität), umso größer die eingeschlossene Fläche (= plastische Arbeit) zwischen Be- und Entlastungskurve.

Die Ermittlung des E-Moduls mittels *elastischer Kugeleindrücke* war hier nicht möglich, da keine Last-Tiefen-Kurven *rein elastischer* Natur erhalten wurden; somit konnte der besondere Vorteil der elastischen Theorie (Kap. 2.2) zur Auswertung der Messdaten nicht ausgenutzt

werden. Hingegen konnten BERKOVICH-Messungen zur Bestimmung des E-Moduls der Schichten verwendet werden. Hierfür standen Messkurven für Maximallasten von 0,1 mN bis 0,6 mN zur Verfügung. Diese Messkurven sind für alle Proben beispielhaft für eine Maximallast von 0,3 mN in **Abb. 37** gezeigt. Je größer die Probennummer (Porosität), umso größer wird die Eindringtiefe und umso geringer wird die Probensteifigkeit.

Tabelle 32. E-Modul der Schicht ($E_{\text{Film}}^{\text{EHA}}$) für die einzelnen Maximallasten beispielhaft für Probe 5 unter Verwendung der BERKOVICH-Messdaten und Auswertung mittels des EHA-Konzepts

Last (mN)	E-Modul, $E_{\text{Film}}^{\text{EHA}}$ (GPa)
0,1	0,9
0,2	0,8
0,3	0,8
0,4	0,8
0,5	0,85
0,6	0,85

Zur Auswertung der Messdaten wurde das EHA-Konzept, wie in Kap. 3.2.2 beschrieben, für jede einzelne Probe und alle MaxLasten verwendet. Für die Anpassung der Entlastungskurve wurde sich auf die oberen 50% der Entlastungskurve beschränkt. Als Beispiel sind in **Tab. 32** die einzelnen E-Modulwerte in Abhängigkeit von der MaxLast für Probe 5 aufgeführt. Diese Werte liegen zwischen 0,8 und 0,9 GPa und sind damit insbesondere im Hinblick auf die von 0,1 auf 0,6 mN zunehmende MaxLast als praktisch konstant anzusehen, infolge dessen eine Mittelung der einzelnen E-Modulwerte zulässig war. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 34** aufgeführt.

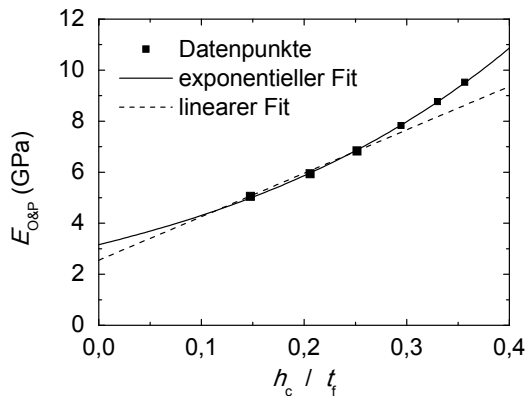


Abbildung 38. Abhängigkeit der $E_{\text{O&P}}$ -Werte als Funktion der Kontakttiefe zu Schichtdicke beispielhaft für Probe 1; Die Anpassung mittels (i) einer exponentiellen Korrektur liefert 3,39 GPa und (ii) einer linearen Korrektur liefert einen Wert von 2,74 GPa.

Als vergleichende Auswertung wurden ebenso die effektiven E-Modulwerte (O&P-Methode), da sie sowohl Schicht- als auch Substratinformation enthalten, genutzt. Der effektive E-Modul war für jede Maximallast bekannt, so dass eine Extrapolation zur Eindringtiefe Null vorgenommen wurde. Dabei wurden zwei Ansätze verfolgt: eine exponentielle und eine lineare Extrapolation, wobei Ersterer alle Datenpunkte und Letzterer nur die ersten 3 oder 4 verwendete. Anhand der Probe 1 ist diese Vorgehensweise in **Abb. 38** demonstriert, für die die Datenpunkte sowie die erhaltenen Extrapolationsfunktionen gezeigt werden. Die darüber bestimmten E-Modulwerte sind ebenso in **Tabelle 34** aufgelistet.

6.2.3 Ermittlung der Fließgrenze und der Härte der Schichten

Bei der Verwendung des EHA-Konzepts zur Ermittlung der Fließgrenze des porösen Schichtmaterials ist zu beachten, dass die physikalische Situation gegenüber derjenigen der nichtporösen Materialien qualitativ verschieden ist. Die bei Überschreiten der *kritischen Last* einsetzende inelastische Deformation geht sowohl mit plastischen Prozessen als auch Porenkollaps bis hin zur Verdichtung einher. Um eine Kontaktsituation zu erzeugen, für die einerseits die *kritische Last* gerade überschritten wurde, der Einfluss der Restspannungen aber noch gering ist, erschienen Kugeleindrücke wiederum als sehr gut geeignet.

Für die Ermittlung der Fließgrenze wurden die beiden Varianten unter Nutzung des EHA-Konzepts – wie im Rahmen von 6.1 gezeigt – verwendet. Ein Kugelindenter vom Radius 48,8 μm wurde für die erste Variante gewählt, für die *EHA-Extrapolationsmethode* ein Radius von 4,2 μm . Im Rahmen der ersten Variante wurde wieder die Form des *effektiven Indenters* durch Anpassen des oberen Teils der Entlastungskurve ermittelt und anschließend für die zugehörige KontDrVert die v-M-Sp-Felder berechnet. Wenn die Maximallast bei dieser Messung variiert wurde, ist ein unterschiedlicher Wert für die Max-v-M-Sp erhalten worden. Diese Werte sind in **Tabelle 33** für die Lasten von 1, 2 und 4 mN als Beispiel für Probe 5 aufgelistet.

Tabelle 33: Maxima der v-M-Sp-Felder infolge des *effektiven Indenters* (EHA-Konzept) beispielhaft für Probe 5 in Abhängigkeit der Maximallast

Maximallast (mN)	Kontaktradius (μm)	Max-v-M-Sp (MPa)
1,0	2,45	73
2,0	3,04	92
4,0	3,98	113

Der zu verzeichnende Anstieg der Maxima wird dem zunehmenden Anteil der plastischen Deformation (Restspannungen s. o.) mit steigender Last zugeschrieben. Infolgedessen wird das Maximum für die geringste Last von 1 mN mit 73 MPa als zuverlässigster Wert angesehen. Die zugehörige Last-Tiefen-Kurve ist in **Abb. 39** gezeigt.

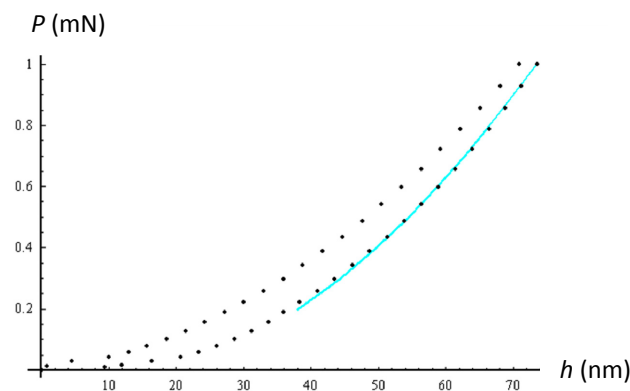


Abbildung 39. Last-Tiefen-Kurve eines elastisch-plastischen Kugeleindrucks (Radius 48,8 μm) beispielhaft für Probe 5 gezeigt; Die eingezeichnete Linie zeigt die Anpassung der Entlastungskurve zur Ermittlung der *effInd*-Form.

In dieser wird deutlich, dass sowohl die zwischen Be- und Entlastungszweig eingeschlossene Fläche ziemlich gering ist als auch während der Entlastung der Eindruck beinahe eine voll-

ständige elastische Entspannung erfährt. Dieses untermauert, dass in diesem Fall die Kontakt-situation von den *elastischen Indenterspannungen* dominiert wird und die Beschreibung mittels des elastischen Feldes des *effektiven Indenters* adäquat ist.

In **Abb. 40** sind die Konturlinien des zugehörigen v-M-Sp-Feldes im Schicht- und Substratvolumen gezeigt. Der Bereich, indem die v-M-Sp ihr Maximum angenommen hat, ist auf die Schicht begrenzt und nicht zu weit an die Grenzfläche gerückt. Insofern wird dieses Max-v-M-Sp mit 73 MPa (für eine Last von 1 mN) als Fließgrenze für die Schicht betrachtet. In analoger Vorgehensweise wurden für die anderen Proben die zur Auswertung geeigneten Maximallasten ausgewählt und anschließend das Max-v-M-Sp in der Schicht ermittelt. Die resultierenden Werte sind in **Tabelle 35** aufgeführt.

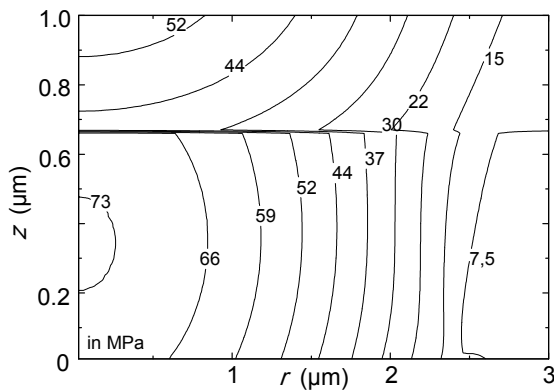


Abbildung 40. Konturdarstellung des v-M-Sp-Feldes für die *r-z*-Ebene infolge des *effektiven Indenters* für die Xerogel-Probe 5 und eine MaxLast von 1 mN; Der Betrag der v-M-Sp im Substrat (oberer Teil) ist deutlich unter einer kritischen v-M-Sp, die zum Materialversagen im Substrat führen würde. Das Max-v-M-Sp im Schichtvolumen kann damit als Fließgrenze der Schicht betrachtet werden. Die Grenzschrift ist deutlich am Sprung der Konturlinien zu erkennen.

Für die Messungen unter Verwendung des Radius von $4,2\ \mu\text{m}$ wurde wie entsprechend in Kap. 2.4.3 eingeführt und in Kap. 6.1 gezeigt, die Ermittlung und Extrapolation der *effInd*-Radien vorgenommen. Einige der zur Auswertung verwendeten Last-Tiefen-Kurven sind für Probe 5 in **Abb. 41** dargestellt. Wie man im Vergleich zur vorherigen Vorgehensweise sieht, sind die zwischen Be- und Entlastungszeit eingeschlossenen Flächen deutlich größer. Infolgedessen ist es verständlich, dass eine direkte Anwendung der Variante 1 nicht möglich war, da der Anteil der plastischen Deformation zu hoch war und nur die Betrachtung der *elastischen Indenterspannungen* allein infolge des *effektiven Indenters* nicht mehr ausreichend gewesen wäre. Die erhaltenen effektiven Radien wurden mittels des Verfahrens der kleinsten Quadratsumme unter Verwendung der **Gl. (16)** an die Maximallasten angepasst, so dass die fehlenden Parameter *const.* und *k* bestimmt werden konnten. Die $\{P_i; R_i\}$ -Paare einschließlich ihrer Anpassung mittels des Potenzgesetzes sind in **Abb. 42** – wieder für Probe 5 – gezeigt. Auch hier sind die effektiven Radien deutlich größer als der nominelle Indenterradius und ebenso nahmen diese mit steigender Last zu. Im physikalischen Sinne bedeutet dies, dass sich durch die inelastische Deformation des porösen Schichtmaterials unter dem Indenter ein effektiv wirkender Indenter ausbildet, dessen Größe in der Gestalt des Radius zunimmt. Weiter wird in **Abb. 42** deutlich, dass die *effInd*-Radien für Lasten von $\geq 1,5\ \text{mN}$ (größere Lasten nicht gezeigt) deutlich von dem Potenzgesetz abweichen. Dieses liegt vermutlich daran, dass die

inelastische Deformation bzw. die Wechselwirkung der *plastischen Zone* mit deren Umgebung in erheblichem Maße die Kontaktsituation bei der Entlastung beeinflusst, so dass die *effInd*-Form nicht mehr ausreichend mittels eines Kugelradius beschrieben werden kann. Um dieses zu berücksichtigen, sind nur die Lastwerte bei Probe 5 von $\leq 1,2$ mN zur Auswertung verwendet worden. Eine entsprechende Auswahl des Lastbereichs wurde ebenso für die anderen Proben vorgenommen und diese sind in **Tab. 35** aufgelistet. Die erhaltenen Potenzgesetze wurden anschließend nach der *kritischen Last* P_0 aufgelöst und für diese Last das Maximum der v-M-Sp-Verteilung bestimmt. Als Schichtmodul wurden die Werte des EHA-Konzepts (siehe **Tab. 34**) verwendet. Die resultierenden Max-v-M-Sp (Fließgrenze) der Schichten sind in **Tabelle 35** aufgeführt.

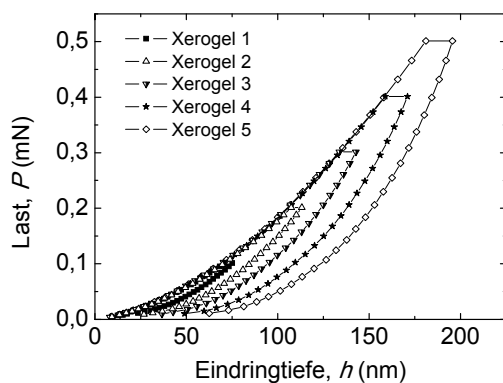


Abbildung 41. Last-Tiefen-Kurven der elastisch-plastischen Kugeleindrücke ($R = 4,2 \mu\text{m}$) in Xerogel-Probe 5 für die Maximallasten von 0,1 mN bis 0,5 mN

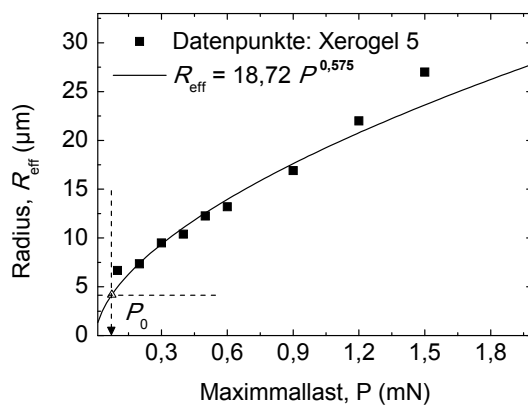


Abbildung 42. Anpassung der $\{P_i; R_i\}$ -Wertepaare mittels Gl. (16) beispielhaft für Probe 5; Die gestrichelten Linien zeigen die kritische Last P_0 mit $75,7 \mu\text{N}$ an.

Die bereits in **Abb. 37** gezeigten Last-Tiefen-Kurven der BERKOVICH-Messung zeigen mit zunehmender Probennummer bzw. Porosität eine deutliche Zunahme der zwischen Be- und Entlastungszweig eingeschlossenen Fläche; d. h. mit zunehmender Porosität nimmt die verrichtete plastische Arbeit zu. Die Auswertung für ein und dieselbe Probe in Abhängigkeit der unterschiedlichen Maximallasten von 0,1–0,6 mN lieferte Härtewerte, die in einem Eindringtiefbereich von 10–40% der Schichtdicke praktisch konstant waren. Diese Werte der Härteplateaus wurden gemittelt und als Schichthärte weiterverwendet (**Tab. 34**).

6.2.4 Diskussion der Ergebnisse

Die Probenserie besteht aus fünf porösen Xerogel-Schichten, die sich über einen Porositätsbereich von 43–57 Vol.-% erstrecken. Sie sind bezüglich des E-Moduls, der Härte und der Fließgrenze charakterisiert worden. *Elastische Kugeleindrücke* waren aufgrund des geringen E-Moduls in Kombination mit einer geringen Fließgrenze der Proben nicht durchführbar.

E-Modul

Die Ermittlung des E-Moduls der Proben umfasste damit klassische BERKOVICH-Eindrücke variabler Maximallast, die mittels des EHA-Konzepts ausgewertet wurden und plausible Werte lieferten. Insbesondere wird dieses an dem praktisch ein und denselben E-Modulwert, der für eine Probe erhalten wurde, deutlich, wobei die Maximallast um einen Faktor 6 variierte. Die resultierenden Werte der Probenserie liegen in einem Bereich von 2,67 GPa bis 0,83 GPa in Abhängigkeit der Porosität, wobei die Abnahme mit einem Faktor von $\sim 3,2$ einhergeht.

Tabelle 34. Übersicht zu den Ergebnissen der Bestimmung des E-Moduls der Xerogel-Schichten: (i) SAW-Messung, (ii) Ergebnisse der Korrektur für die effektiven E-Moduln der O&P-Methode sowie (iii) EHA-Konzept; Als Ergänzung ist ebenso die Härte der Schichten angegeben.

Probe	Härte (MPa)	E-Modul (GPa) aus ...			
		SAW-Messung	O&P-Methode ...		EHA-Konzept
			lineare Korrektur	exponentielle Korrektur	
1	362 ± 5	3,42 ± 0,20	2,74	3,39	2,67
2	336 ± 7	2,77 ± 0,09	2,70	3,04	2,35
3	279 ± 4	2,26 ± 0,11	1,97	2,48	1,91
4	199 ± 3	1,83 ± 0,02	1,77	2,06	1,42
5	127 ± 2	1,16 ± 0,04	0,46	1,28	0,83

Die Verwendung der effektiven E-Modulwerte $E_{O\&P}$ in Verbindung mit einer Extrapolation auf ein Eindringtiefe-Schichtdicke-Verhältnis von null lieferte resultierende E-Modulwerte, die erheblich von der verwendeten Korrekturfunktion abhängen. Die Werte der exponentiellen Korrektur waren prinzipiell höher als die des EHA-Konzepts. Die Abweichungen nahmen dabei von 1,27 (Probe 1) auf 1,54 (Probe 5) zu. Die Werte der linearen Korrektur waren zwar z. T. näher bei den EHA-Werten, allerdings verlief deren Abhängigkeit von der Probennummer (Porosität) nicht so kontinuierlich, wie für die anderen Ergebnisse. Diese Tatsache ist in **Abb. 43** verdeutlicht. Dieses zeigt, dass die lineare Korrektur des Substrateinflusses nur ein Behelf ist und einen entsprechend großen Einfluss auf die Endresultate ausübt.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die theoretische Berücksichtigung des Substrateinflusses bisher eine zentrale Rolle in vielen Arbeiten der mechanischen Charakterisierung der Schichteigenschaften spielte und nicht nur im Rahmen der *Low-k*-Materialien von Interesse ist. Verschiedene Ansätze wurden aufgestellt, die entweder den Substrateinfluss basierend auf empirischen Gewichtungsfunktionen oder mithilfe von Integralgleichungen oder Störungsrechnung versuchen zu erfassen [40,80-82]. Alle diese vorgenannten und bisherig vorgestellten Ansätze scheitern daran, dass solche nur bis zum maximalen Unterschied des

E-Moduls zwischen Substrat und Schicht von i. d. Regel nicht mehr als ~ 3 funktionieren. In einer experimentellen Arbeit von CHUDOKA *et al.* [15] wurde für ein konkretes Beispiel ($1\ \mu\text{m}$ Schichtdicke, $E_{\text{Subs}}/E_{\text{Film}}$ von 1,2) gezeigt, dass eine Eindringtiefe von 1% der Schichtdicke in jenem Fall notwendig wäre, damit effektiver E-Modul (O&P-Methode) und tatsächlicher E-Modul der Schicht übereinstimmen würden. Somit ist es nicht verwunderlich, dass dieses im Falle der *Low-k*-Materialien mit Substrat-Schicht-Verhältnissen des E-Moduls von 10–300 noch dramatischer ist.

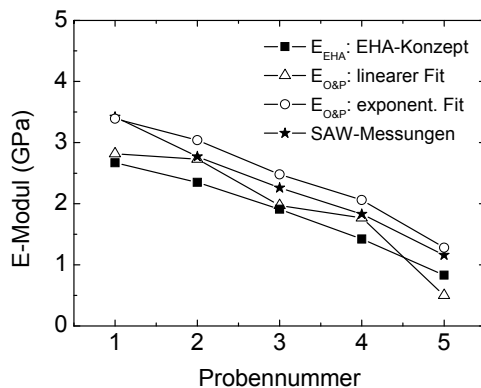


Abbildung 43. Grafische Darstellung der E-Modul-ergebnisse des Xerogel-Probensatzes über der Probennummer aus **Tabelle 34**

Die aus den SAW-Messungen erhaltenen E-Moduln sinken mit steigender Probennummer von 3,42 GPa auf 1,16 GPa ab. Diese SAW-Werte sind um 18–40% höher als die EHA-Werte und deren Abhängigkeit verläuft ebenso kontinuierlich. Um eine Aussage bezüglich der Zuverlässigkeit dieser Messwerte treffen zu können, sind die Messbedingungen näher zu betrachten. Erstens liegt der Frequenzbereich der Oberflächenwellen bei ~ 50 – $150\ \text{MHz}$ und dieses resultiert in Wellenlängen von ~ 30 – $100\ \mu\text{m}$, die damit um einige Zehntausend größer als die Porenabmessungen ($\sim 10\ \text{nm}$) – aber auch deutlich größer als die Schichtdicke ($\sim 0,7\ \mu\text{m}$) – sind; d. h. die Wellen „merken“ von der Porenstruktur nur so viel, als dass die Dichte und der E-Modul effektiv reduziert sind. Hinzu kommt, dass in den aufgenommenen Dispersionskurven Messinformationen aus einem weitaus größerem Probenbereich stecken, als wie das bei *Nanoindentation* der Fall ist. Dieses gilt insbesondere für die laterale Messlänge zwischen Sender (Laserauftreffpunkt) und Detektor von wenigen Zentimetern. Man denke hier z. B. auch an die Grenzflächenbeschaffenheit oder die Probenhomogenität im Sinne der Ausbreitung der Wellen im Schicht-Substrat-Volumen für solch lange Messstrecken. Bei den Eindrucksversuchen waren generell die *verwendeten Eindringtiefen* $<$ *Schichtdicke* sowie in lateraler Ausdehnung sind die Eindrücke $\sim 1\ \mu\text{m}$ groß. Dieses legt nahe, dass die Größenverhältnisse zwischen Porenstruktur und deren Deformation beim Eindringen des Indenters wesentlich günstiger sind in dem wechselwirkenden Bereich die tatsächlichen mechanischen Eigenschaften der Probe lokal akkurat zu erfassen und eine Mittelung über einen weiten Probenbereich weitgehend zu vermeiden. Hierzu ist zu ergänzen, dass die elastischen Felder quasi immer unendlich ausgedehnt sind, allerdings hier praktisch nur aus einem Bereich von

bis zu ca. 50 μm Informationen eingehen [83]. Damit wäre diese Länge bzgl. der Größenordnung zumindest nur mit der Eindringtiefe der Oberflächenwellen vergleichbar.

Ein zweiter Punkt ist, dass der E-Modul der Schicht nur in Verbindung mit deren Dichte ermittelt werden konnte. Dieses Problem der gleichzeitigen Dichtemessung besteht bei der Nanoindentations-Messung bzw. Auswertung nicht. Ein dritter Punkt im Sinne einer weiteren Unsicherheit ist die mögliche Änderung der Schichtstruktur infolge der Lasereinstrahlung (thermische Belastung) [84], die zwar im Rahmen der Messung gering gehalten wurde, aber eine gewisse Mindestintensität für ein notwendiges Signal-Rausch-Verhältnis verwendet werden musste. Dieses trifft bei *Nanoindentation* ebenso nicht zu.

Zusammenfassend werden die Werte des EHA-Konzepts gegenüber den SAW-Werten im Rahmen dieser Arbeit als vertrauenswürdiger eingeschätzt und für die weitere Diskussion verwendet. Angesichts des Substrateinflusses und der gleichzeitig mit zu ermittelnden Dichte lieferte die SAW-Methode plausible Resultate, insbesondere wenn Eindrucksversuche generell nicht durchführbar oder aufgrund der aufwändigen Auswerteprozedur nicht relevant wären.

Fließgrenze

Die Ermittlung der Fließgrenze wurde unter Verwendung der o. g. zwei Varianten des EHA-Konzepts vorgenommen. Zum einen war dies die direkte Anwendung des EHA-Konzepts für den Fall, dass die *elastischen Indenterspannungen* infolge des *effektiven Indenters* dominierten und zur Beschreibung der Kontaktsituation ausreichten. Dieses musste für die einzelnen auszuwertenden Kontaktsituationen (Kugelindenter vom Radius 48,8 μm) geprüft werden. Dieses wurde für jede einzelne Probe anhand der Last-Tiefen-Kurve in Verbindung mit dem sich ergebenden Max-v-M-Sp entschieden. Hierbei hat sich gezeigt, dass die zur Maximallast von 1 mN gehörenden Messkurven verwendet werden konnten. Die resultierenden Fließgrenzen liegen in einem Bereich von 137 MPa bis 73 MPa – in Abhängigkeit der Porosität.

Die zweite Variante – *EHA-Extrapolationsmethode* – wurde für Kugeleindrücke (Radius von 4,2 μm) genutzt, in denen der Einfluss der inelastischen Deformation auf die Kontaktsituation beim Eindruck zu groß war und die *elastischen Indenterspannungen* nicht mehr zur Modellierung ausreichten. Dieses zeigte sich in der Tatsache, dass der effektiv wirkende Radius deutlich größer als der nominelle Kugelradius war und mit steigender Last zunahm. Oberhalb einer gewissen Last hatte sich das Eindrucksregime derart geändert, dass die Anpassung mittels eines effektiv wirkenden Radius nicht mehr adäquat war. Dieser Bereich wurde auch nicht zur Auswertung herangezogen. Die resultierenden Werte für die Fließgrenze stimmen bis auf eine Abweichung von weniger als 5% mit denen der ersten Variante überein. Dieses zeigt, dass diese *Extrapolationsmethode* auch hier zur Korrektur des Einflusses infolge der höheren Anteile inelastischer Deformation auf das Entlastungsregime verwendet werden konnte. Außerdem zeigte sich auch, dass es eine *kritische Eindringtiefe* gibt, oberhalb der diese *Extrapolationsmethode* nicht mehr anwendbar ist.

Tabelle 35. Ergebnisse für die Bestimmung der Fließgrenze der Xerogel-Schichten mittels des auf elastisch-plastische Kugeleindrücke angewandten EHA-Konzepts: (i) Y_{direkt} über direkte Verwendung des EHA-Konzepts für größere Kugelindenter ($R = 48,8 \mu\text{m}$) bei entsprechender Maximallast (P_{max}) und (ii) Y_{extrapol} über die EHA-Extrapolationsmethode – s. **Gl. (16)** – für Kugelindenter von kleinerem Radius ($R = 4,2 \mu\text{m}$) sowie der zur Auswertung benutzte Lastbereich

Probe	Fließgrenze Y über ...					
	Extrapolationsmethode (Y_{extrapol}) mit $R = 4,2 \mu\text{m}$			direkte Anwendung des EHA-Konzepts (Y_{direkt}) mit $R = 48,8 \mu\text{m}$		
	Verwendeter Lastbereich (mN)	const. / k	P_0 (μN)	Y_{extrapol} (MPa)	P_{max} (mN)	Y_{direkt} (MPa)
1	0,2–1,5	11,67 / 0,375	72,0	143	1,0	137
2	0,1–1,5	9,79 / 0,301	67,6	127	1,0	122
3	0,1–0,9	11,72 / 0,371	69,2	117	1,0	118
4	0,1–0,9	14,65 / 0,478	78,9	101	1,0	96
5	0,1–1,2	18,72 / 0,575	75,7	76	1,0	73

Der Mittelwert beider Varianten liefert eine Fließgrenze, die von $(140 \pm 5) \text{ MPa}$ auf $(75 \pm 3) \text{ MPa}$ mit steigender Porosität abnimmt. Im Vergleich dazu liegen die Härtewerte bei 362 MPa bis 127 MPa , wobei diese um einen Faktor von $\sim 2,8$ mit der Porosität abnehmen.

Die beobachtete *kritische Eindringtiefe* (für *EHA-Extrapolationsmethode*) lag bei den untersuchten Proben bei 25–30% der Schichtdicke. Diese Grenze scheint wieder damit in Zusammenhang zu stehen, dass die *plastische Zone* die Grenzfläche zum Substrat erreicht hat und sich weiter entlang der Grenzfläche ausdehnt. Diese Wechselwirkung scheint nicht mehr adäquat mit dem EHA-Konzept modelliert zu werden. Eine einfache Abschätzung auf Grundlage des *Expanding-Cavity*-Modells nach JOHNSON [44] untermauert dieses. Die Größe der plastischen Zone $c = [3P/(2\pi Y)]^{0.5}$, wobei P und Y die Last und die Fließgrenze des Materials darstellen, liegt für die vorliegenden Proben bei einer Last von 1 mN im Bereich von $1\text{--}2 \mu\text{m}$ [85]. Diese ist damit größer als die Schichtdicken von $0,6\text{--}0,7 \mu\text{m}$. Einschränkend ist zu sagen, dass diese Abschätzung im Grunde nur für Halbräume gilt. Trotzdem ist davon auszugehen, dass die dann folgenden Kontaktsituationen nicht mehr geeignet sind, mittels des EHA-Konzepts ausgewertet zu werden. Wählt man allerdings geeignete Kontaktbedingungen (Last bzw. Eindringtiefe), so kann mittels dieser Variante ebenso die Fließgrenze ermittelt werden.

6.2.5 Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften von der Porosität

Unter Kapitel 6.2.4 wurden die Härte, der E-Modul als auch die Fließgrenze der porösen Xerogel-Schichten ermittelt. Die Härte nimmt um einen Faktor von $\sim 2,8$ ab, wenn die Porosität von 43 Vol.-% auf 57 Vol.-% ansteigt. Bezüglich des E-Moduls wurde ein ähnlicher Faktor mit $\sim 3,2$ gefunden, wohingegen die Abnahme der Fließgrenze mit einem Faktor von nur $\sim 1,9$ einhergeht. Zur Illustration dessen wurden die entsprechenden Werte über der Porosität in **Abb. 44** aufgetragen. Im Prinzip ist die Härte in komplexer Art und Weise vom E-Modul, der Fließgrenze und weiterer Größen abhängig. Der Verlauf in **Abb. 44** legt allerdings

nahe, dass die Abhängigkeit im Wesentlichen eher durch den sich ändernden E-Modul als wie die Fließgrenze verursacht wird. Dieses unterschiedliche Verhalten für H , E und Y bezüglich der Porosität ist im Weiteren untersucht worden.

Zuerst galt es hierfür zu beachten, dass für diesen Fall keine adäquate Vergleichsmethode zur Ermittlung der Fließgrenze der porösen *Low-k*-Schichten zur Verfügung stand. Folglich konnte man nur mit einfachen Überlegungen die erhaltenen Werte für die Fließgrenze des EHA-Konzepts auf Plausibilität und Konsistenz prüfen.

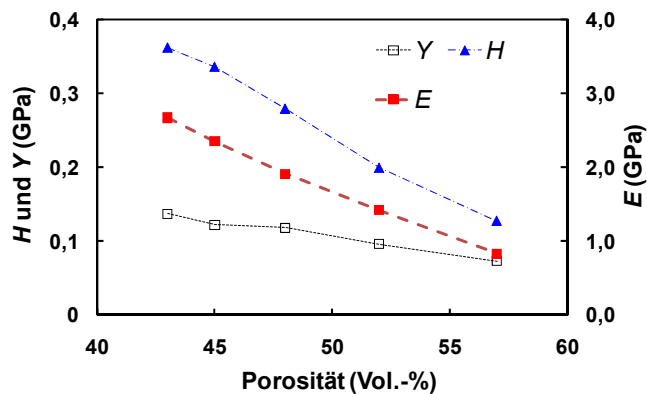


Abbildung 44. Grafische Darstellung der mechanischen Eigenschaften (Härte H , E-Modul E und Fließgrenze Y) der Xerogel-Schichten als Funktion der Porosität (Gesamtporosität EMA-MG)

Betrachtet man die sich in Abhängigkeit der Porosität ergebenden E/Y -Verhältnisse, so sinken diese mit steigender Porosität von 19 (für Probe 1) auf 11,4 (für Probe 5) ab. An diesem Punkt stellt sich in Anlehnung an die FEM-Untersuchungen der Massivmaterialien aus Kap. 4.2 die Frage, ob eventuell aufgrund des sich ändernden E/Y -Verhältnisses Abweichungen zwischen der tatsächlichen Fließgrenze und dem durch das EHA-Konzept erhaltenen Wertes zu erwarten sind. Dieses würde insbesondere Probe 1 mit einem Wert für E/Y von 19 betreffen. Hierfür gilt es zu beachten, dass im Rahmen der FEM-Untersuchungen BERKOVICH-Eindrücke mittels des EHA-Konzepts ausgewertet worden sind: Das EHA-Konzept wurde hier auf Kugeleindrücke angewandt, die eine andere physikalische Situation darstellen. Die für diese Eindrücke resultierenden Belastungszustände zeigten einen geringen Anteil an inelastischer Deformation („48,8 μm -Indenter“) sowie wurde die *kritische Last* (für Einsetzen von inelastischer Deformation) nur geringfügig überschritten. Somit ähnelt diese Situation prinzipiell dem Zustand, der auch bei der LPU-Methode auftritt und konnte damit ausreichend genau mit dem elastischen Feld des *effektiven Indenters* modelliert werden. Infolge des eben gesagten ist es plausibel, weshalb das EHA-Konzept (für Kugeleindrücke) hier die tatsächliche Fließgrenze des Schichtmaterials lieferte, unabhängig vom konkreten E/Y . Damit sind Abweichungen, wie sie bei den FEM-Ergebnissen für BERKOVICH-Eindrücke in Abhängigkeit des E/Y gefunden worden sind, nicht zu erwarten. Auf einige Besonderheiten zwischen der Verwendung des EHA-Konzepts für BERKOVICH- bzw. Kugeleindrücke im Fall der porösen Materialien wird in Kap. 7.3 eingegangen. Da die Werte für den E-Modul und die Fließgrenze als zuverlässig an-

zusehen sind, war zu prüfen, ob theoretische Modelle existieren, die vorhersagen, dass sich Fließgrenze und E-Modul jeweils unterschiedlich mit der Porosität/Dichte verhalten.

Theoretische Beziehungen zwischen mechanischer Eigenschaft und Porosität bzw. Dichte

Die vorliegenden Proben weisen hauptsächlich eine offene Porenstruktur auf, so dass Modelle für offene Zellstrukturen prinzipiell geeignet scheinen. Bei diesen Modellen wird der E-Modul der porösen Probe mit dem Volumen des Skeletts entsprechend skaliert. Ein solcher Zusammenhang nach GIBSON und ASHBY [86] lautet für den E-Modul (bzw. analog für die Härte) in Abhängigkeit der relativen Dichte folgendermaßen:

$$E / E_{\text{Skelett}} = \text{const.} \times (\rho / \rho_{\text{Skelett}})^m. \quad (20)$$

Der Exponent¹⁵ m beschreibt das Deformationsverhalten ($m = 1$: axiale Dehnung der Zellstege, $m = 2$: Biegung der Zellstege) sowie repräsentieren ρ_{Skelett} , E_{Skelett} , ρ und E die Dichte und den E-Modul (Härte) des Skelettmaterials sowie des porösen Materials. Verwendet man eine mittlere Skelettdichte mit $1,82 \text{ g/cm}^3$ (s. **Tab. 31**), liefert die Anpassung nach **Gl. (20)** einen Exponenten vom Wert 3,09 (für E) bzw. 2,84 (für H) – siehe **Abb. 45 a**. Das zeigt, dass bei diesen Proben ein komplexeres Deformationsverhalten zu beobachten ist, zumindest in Bezug zu den Modellannahmen. Solch höhere Exponenten scheinen für *Low-k*-Materialien typisch, wie es auch z. B. ABELL *et al.* [18] oder JAIN *et al.* [87,88] berichteten.

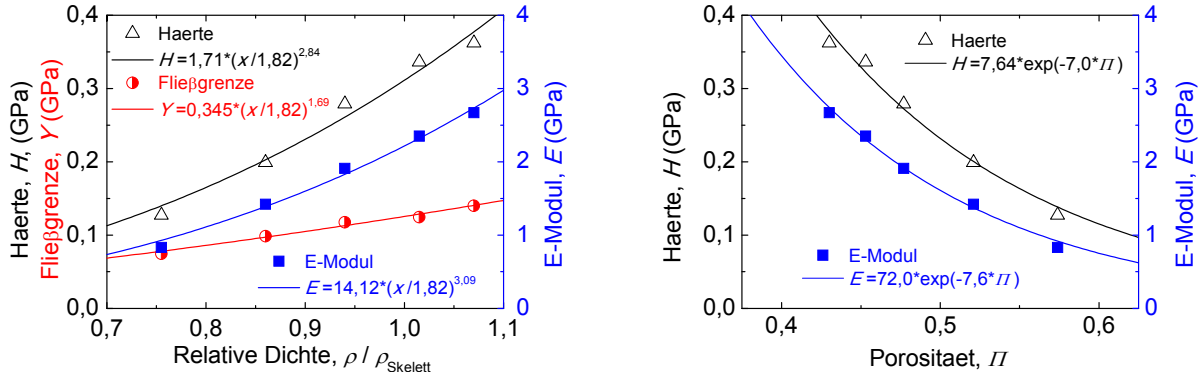


Abbildung 45. Anpassung der Härte- und E-Moduldaten der Xerogelproben in **a** (links) als Funktion der relativen Dichte nach **Gl. (20)** und in **b** (rechts) als Funktion der Porosität nach **Gl. (21)**; Zusätzlich ist in **a** die Anpassung der Daten für die Fließgrenze mittels des allgemeinen Potenzansatzes lt. **Gl. (22)** bzw. **(23)** gezeigt.

Ein anderer einfacher empirischer Ansatz für die Abhängigkeit des E-Moduls bzw. der Härte als Funktion der Porosität (Π) ist eine exponentielle Form mit

$$E = E_{\text{Skelett}} \exp(-\text{const.} \times \Pi). \quad (21)$$

E_{Skelett} bezieht sich auf das Skelettmaterial und const. ist ein anzupassender Parameter. Einige weiterführende Modelle haben gezeigt, dass dieser Parameter sogar mit einer bestimmten Po-

¹⁵ Dieses m ist nicht mit dem Entlastungsexponenten m zu verwechseln. Die Verwendung des m in diesem Fall entspricht der Notation der zitierten Arbeit.

renform in Verbindung stehen kann [89,90]. Die Anpassung der vorliegenden E-Modul- bzw. Härtewerte – siehe **Abb. 45 b** – lieferte für $const. = 7,6$ (bzw. $7,0$) sowie für die Skelettwerte $E_{\text{Skelett}} = 72 \text{ GPa}$ bzw. $H_{\text{Skelett}} = 7,6 \text{ GPa}$. Letzterer ist um ca. 16% kleiner als die Härte von dichtem amorphen SiO_2 ($H_{\text{SiO}_2} \approx 9,0 \text{ GPa}$) [14] und ist sogar in guter Übereinstimmung mit der Tatsache, dass die Massendichte des Skelettmaterials gegenüber der des dichten SiO_2 reduziert ist. Beide Ansätze zur Beschreibung des Eigenschafts-Porosität/Dichte-Verhaltens zeigen sowohl für die Härte als auch den E-Modul ein ähnliches Verhalten, was auch an den ermittelten Konstanten m , $const.$ zu sehen ist.

Solch ein Zusammenhang zwischen Fließgrenze und Porosität bzw. Dichte gestaltet sich wesentlich schwieriger [86]. Hierfür ist festzuhalten, dass der linearelastische Deformationsbereich im Wesentlichen mit der Biegung von Zellwänden zusammenhängt und der Anstieg der Spannungs-Dehnungs-Kurve dem E-Modul entspricht. Diesem linearen Bereich folgt ein Plateau im Spannungs-Dehnungs-Verhalten solcher offener Zellstrukturen. Wenn diese Strukturen druckbeansprucht werden, so ist dieses Plateau mit dem Kollaps der Zellen verbunden, wobei hierfür entweder das plastische Fließen, das elastische Zusammenknicken oder sprödes Zusammenbrechen verantwortlich sind. Im Prinzip sind die für die verschiedenen Versagensmoden abgeleiteten Gleichungen in ihrer Struktur gleich und unterscheiden sich nur in den Exponenten bzw. Proportionalitätskonstanten [86]. Für das elastische Zusammenknicken lautet die Beziehung folgendermaßen (E_S – E-Modul des Skelettmaterials):

$$\frac{\sigma_{EL}}{E_S} \approx 0,05 \left(\frac{\rho}{\rho_S} \right)^2. \quad (22)$$

Für plastisches Fließen und sprödes Zusammenbrechen gelten folgende Gleichungen:

$$\frac{\sigma_{PL}}{\sigma_S} \approx 0,3 \left(\frac{\rho}{\rho_S} \right)^{3/2} \text{ und } \frac{\sigma_{PL}}{\sigma_{RS}} \approx 0,2 \left(\frac{\rho}{\rho_S} \right)^{3/2} \quad (23)$$

(σ_S – Fließgrenze, σ_{RS} – Bruchspannung). Die in dieser Arbeit ermittelten Fließgrenzen der Xerogel-Proben wurden mit einem allgemeinen Potenzansatz nach **Gl. (22)** bzw. **(23)** angepasst. Der hierfür bestimmte Exponent hat einen plausiblen Wert von 1,69, der näher bei demjenigen der **Gl. (23)** mit 1,5, als zu demjenigen der **Gl. (22)** mit 2 ist. Die Proportionalitätskonstante mit 0,345 GPa liefert für diesen Fall (**Gl. 23**) eine Spannung von $\sim 1,1$ bzw. $\sim 1,7 \text{ GPa}$, so dass dieser Wert entweder einer Fließgrenze σ_S bzw. Bruchspannung σ_{RS} des Skelettmaterials entsprechen würde.

Anhand dieser Betrachtungen wird deutlich, dass sowohl das beobachtete Verhalten für E als auch Y anhand solcher Modelle verstanden werden kann und damit die erhaltenen Abhängigkeiten für die Probenserie als plausibel anzusehen sind. Nichtsdestotrotz muss einschränkend darauf hingewiesen werden, dass für solch eine Analyse nur ein sehr begrenzter Porositätsbereich von $\sim 15 \text{ Vol.-%}$ vorlag und insbesondere keine Werte bei niedriger Porosität zur Verfügung standen. Infolgedessen dürfen diese Modelle auch nicht über Gebühr belastet werden.

Betrachtung des Verhältnisses von Härte zu Fließgrenze (CONSTRAINT-Faktor)

Ein anderer Ansatz – um insbesondere das beobachtete Verhalten für H zu verstehen – besteht in der Betrachtung des Verhältnisses von Härte zu Fließgrenze (d. i. $C = H/Y$). Die Fließgrenze ist in Bezug zur Härte für Probe 1 (niedrige Porosität) viel geringer mit $C = 2,6$ als wie für Probe 5 (hohe Porosität) mit $C = 1,7$ (C für alle Proben: $\{2,6; 2,8; 2,4; 2,1; 1,7\}$; d. h. das niederporöse Material beginnt in Bezug zur Härte bei einer viel geringeren Belastung plastisch zu fließen als wie es für die höher porösen Proben der Fall ist. Somit ähnelt das Eindrucksverhalten der niederporösen Proben eher den Metallen als wie das der höher porösen Proben. Dieses Verhalten ist zunächst überraschend.

Zwei Überlegungen konnten herangezogen werden, um dieses zu erklären. Verwendet man die Vorhersage des *Expanding-Cavity*-Modells (JOHNSON [44]) und ermittelt aus den E/Y -Werten der Proben die zugehörigen H/Y , stimmen diese erstaunlich gut mit den experimentell ermittelten H/Y -Werten für die porösen Proben überein; d. h. die porösen Proben folgen den Vorhersagen des *Expanding-Cavity*-Modells, insofern man die für die Proben ermittelten E/Y als gegeben und von der Porosität abhängig ansieht. Man kann also in erster Näherung das Eindrucksverhalten der porösen Proben mit dem *Expanding-Cavity*-Modell beschreiben. Damit wird klar, dass sich dieses in **Abb. 44** gezeigte Verhalten der Härte durch den *Constraint*-Effekt beim Eindruck ergibt.

Die andere Überlegung beruht auf den Ausführungen von GIBSON und ASHBY [86]: Wenn man ein poröses Material druckbeansprucht z. B. mit einem *Flat-Punch*, dann kollabieren die Poren in Eindrucksrichtung, jedoch allerdings kaum senkrecht dazu. Weil dieses so ist, wird das Material in der plastischen Zone nicht derart eingeengt (*Constraint*), wie es bei dichten Materialien der Fall wäre. Für hochporöse Materialien (relative Dichte $< 0,3$) hat sich gezeigt, dass die Härte annähernd der Fließgrenze entspricht. Dieses ist plausibel, da bei fehlender Ausdehnung in Seitwärtsrichtung die Situation beim Eindruck näherungsweise einem reinen Druckversuch entspricht und einer effektiven Querkontraktionszahl ν_{eff} von ~ 0 . Für steigende ν_{eff} (oder kleinere Porosität) nimmt das Verhältnis von H/Y zu, z. B. auf $C = 2,5$ (für $\nu_{\text{eff}} = 0,2$) oder auf $C = 3$ (für $\nu_{\text{eff}} = 0,5$). Überträgt man dieses für die vorliegende Arbeit bedeutet eine zunehmende Porosität, dass der *Constraint*-Effekt (bzw. ν_{eff}) abnimmt und damit auch H/Y sinkt.

Beide vorgestellten Überlegungen gründen auf dem sich mit der Porosität ändernden *Constraint*-Effekt, der dazu führt, dass sich die H/Y -Verhältnisse in Abhängigkeit der Porosität ändern. Weiter heißt dieses, dass sich das Verhalten der Kenngrößen E, Y, H in Abhängigkeit der Porosität nachvollziehbar als Folge des sich mit der Porosität ändernden effektiven Deformationsverhaltens der porösen Struktur verstehen lässt. Schließlich wurde anhand dieser Probenserie die in Kap. 6.1 speziell für *Low-k*-Materialien vorgestellte Form des EHA-Konzepts verifiziert; plausible sowie zuverlässige Ergebnisse wurden für die porösen Schichten erhalten.

Konsequenz für mechanisches Verhalten der porösen Schichten

Im Folgenden soll eine Konsequenz des Eigenschafts-Porositäts-Verhaltens für deren mechanisches Verhalten kurz erläutert werden. Hierfür wird die Fließdehnung ε_Y (mit $\varepsilon_Y = Y/E$) betrachtet, die mit zunehmender Porosität von 5 auf 9% zunimmt; d. h. die maximal zu ertragende Dehnung bei Belastung hängt von der Porosität ab und muss für jede Belastungssituation genau analysiert werden. Die sich ergebenden linearen Bereiche bis zur Fließgrenze sind in **Abb. 46** aufgetragen. Es wird deutlich, dass die Proben mit hoher Porosität (Probe 5) eine höhere Dehnung bis zum Einsetzen des plastischen Fließens als die Proben mit geringer Porosität (Probe 1) ertragen können, solange die Spannungen gering sind. Dagegen können die Proben mit geringer Porosität (Probe 1) größeren Spannungen widerstehen, solange die Dehnung gering ist; d. h. es liegt für diese Proben ein konträres Verhalten bzgl. einer spannungs- oder dehnungskontrollierten Belastungssituation vor, das für eine genaue Analyse mechanischer Zuverlässigkeitsaspekte bei porösen Schichten betrachtet werden muss.

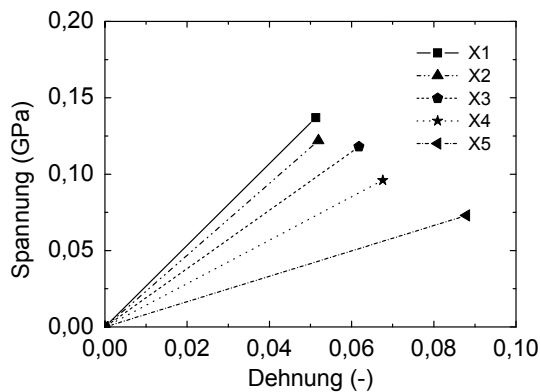


Abbildung 46. Darstellung des linearelastischen Bereichs der Spannungs-Dehnungs-Kurve für den Xerogel-Probensatz anhand der Daten aus den **Tabellen 34** und **35**

Darüber hinaus wird oft das Verhältnis von H/E verwendet, um Aussagen bzgl. der Abriebfestigkeit (Widerstand gegen Einsetzen von plastischer Deformation) von Proben zu treffen [91,92]. Dieses gründet darauf, dass die Fließdehnung proportional zu dem Verhältnis H/E ist: $\varepsilon_Y = Y/E \propto H/E$, mit $H = C \times Y$. Dieses Verhältnis H/E kann in diesem Sinne nur verwendet werden, solange der *Constraint*-Faktor C konstant ist. Wie aber oben gezeigt wurde, ist dieser Faktor mit der sich ändernden Porosität der Proben gerade nicht konstant. Infolgedessen kann das Verhältnis von H/E nicht direkt für Aussagen bzgl. der Abriebfestigkeit der Schichten verwendet werden.

7 SCHLUSSFOLGERUNGEN FÜR DIE ANWENDBARKEIT DES EHA-KONZEPTS

7.1 EHA-Konzept für Massivmaterialien: Vergleich der Spannungsmaxima zur Härte

Betrachtung der FEM-simulierten und experimentell gemessenen Daten

Im Folgenden werden die Verhältnisse H/Y und $H/\sigma_{vM,Max}^{EHA}$ für die FE-simulierten Last-Tiefen-Kurven noch einmal näher betrachtet. Für die untersuchten E/Y liegt $H/\sigma_{vM,Max}^{EHA}$ im Bereich von 1,5–1,7 (siehe **Tab. 36**), wohingegen sich das H/Y von 1,6 auf 2,3 in Übereinstimmung mit der Vorhersage des *Expanding-Cavity*-Modells änderte. Dieser Sachverhalt ist in **Abb. 47** verdeutlicht. Obgleich sich nachweislich das elastisch-plastische Feld mit zunehmenden E/Y ändert (s. Kap. 4.2), die *effInd*-Form dieser Änderung ebenso folgt (siehe z. B. m von 1,31 auf 1,14), ist $\sigma_{vM,Max}^{EHA}$ näherungsweise $\sim 60\% \times H$.

Tabelle 36. Übersicht zu den Ergebnissen für das EHA-Konzept angewandt auf die FE-Daten sowie die experimentellen Daten

Material	E/Y	m	$H/\sigma_{vM,Max}$	H/Y
FEM	10	1,31	1,6	1,6
FEM	20	1,20	1,5	2,0
FEM	36	1,14	1,7	2,3
Quarzglas	10	1,23	1,2	1,19
BK7-Glas	13,7	1,34	1,26	1,25
Saphir	22	1,45	1,11	1,22
Silizium	14,7	1,58	0,98	0,91

Nur für E/Y von 10 liegt sowohl H/Y als auch $H/\sigma_{vM,Max}^{EHA}$ bei 1,6, so dass sich dort eine Übereinstimmung zwischen der *Eingabefließgrenze* Y und dem ermittelten Max-v-M-Sp $\sigma_{vM,Max}^{EHA}$ einstellen konnte. Für $E/Y > 10$ ergaben sich die bereits erwähnten Differenzen zwischen Y und $\sigma_{vM,Max}^{EHA}$, wobei Argumente zu den Ursachen bereits in Kap. 4.2 angeführt wurden.

In der **Abb. 47** wurden ebenso der durch SCHWARZER [24] ermittelte Wert für H/Y und $H/\sigma_{vM,Max}^{EHA}$ des M2-Stahls mit einem $E/Y = 75$ eingetragen (siehe **Tab. 1**, Kap. 1.3). Interessanterweise wurde dort ebenso eine deutliche Abweichung zwischen dem H/Y von ~ 3 (in Übereinstimmung mit der TABOR-Relation) und $H/\sigma_{vM,Max}^{EHA}$ von $\sim 1,5$ gefunden. Für dieses duktile Material sowie für die beiden idealfließenden FE-Materialien (E/Y von 20 und 36) folgt H/Y zwar dem *Expanding-Cavity*-Modell bzw. TABOR, allerdings liegt $H/\sigma_{vM,Max}^{EHA}$ bei $\sim 1,6$ und es ist keine Übereinstimmung zwischen $\sigma_{vM,Max}^{EHA}$ und Y zu verzeichnen.

Bei den untersuchten Gläsern (Quarzglas und BK7-Glas) und den einkristallinen Materialien (Si und Saphir) stimmt das Max-v-M-Sp ($\sigma_{vM,Max}^{EHA}$) ebenso bis auf wenige Prozent Abweichung mit dem Wert für die Fließgrenze, der mittels LPU ermittelt wurde, überein (siehe **Tab. 8** bzw. **36**). Ist dieses für BK7 und Quarz (mit $H/Y \sim 1,2$) wegen des E/Y von ~ 10 plausibel, so ist die-

ses insbesondere für Saphir ($E/Y = 22$) mit E/Y von über 10 nicht mehr der Fall, sondern muss sich infolge eines besonderen Eindrucksverhaltens des Materials ergeben haben.

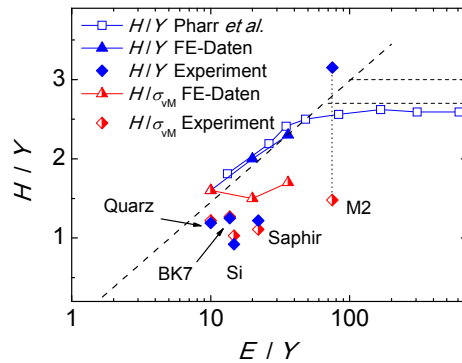


Abbildung 47. Vergleich der experimentellen und FE-simulierten Ergebnisse in Form von H/Y bzw. $H/\sigma_{vM,Max}^{EHA}$ über E/Y mit dem *Expanding-Cavity*-Modell lt. Gl. (19) als gestrichelte Linie; Zur Vollständigkeit ist die TABOR-Relation als horizontale Linie eingezeichnet.

Um dieses zu zeigen, wurden die E/Y - m -Wertepaare (siehe Abb. 48) der FEM-Ergebnisse mit denjenigen für die spröden Materialien [23,61] verglichen, wobei eine Auftragung der Exponenten m über E/H gewählt wurde, da dies anhand von E/Y nicht vollständig für alle Datensätze der Literatur möglich gewesen wäre. Bei Quarz mit $E/H \approx 8$ und BK7 stimmt m gut mit den entsprechenden Werten aus der FEM-Rechnungen überein, wohingegen dieses für Silizium und Saphir nicht der Fall ist. Dort folgten Exponenten m von $\sim 1,5$, die deutlich höher sind, als diejenigen, die sich im Rahmen der FEM für entsprechende E/Y (bzw. E/H) ergaben.

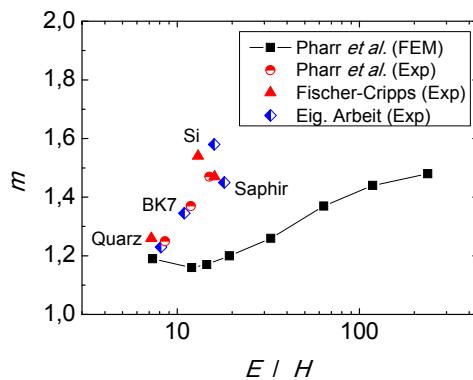


Abbildung 48. Vergleich der E/H - m -Wertepaare der eigenen Untersuchungen, der Daten von FISCHER-CRIPPS [61] und PHARR et al. [23]

Dieses abweichende Verhalten wird in dem Eindrucksverhalten der kristallinen Struktur des Saphir und des Silizium begründet liegen: Bei *Eindrucksversuchen* in Saphir tritt eine versetzungsgesteuerte Plastizität [93] auf und der beobachtete *Pop-In* ist der Punkt, bei dem die Versetzungsbewegung einsetzt – sowohl bei BERKOVICH- als auch Kugeleindrücken. Die zugehörige *Pop-In*-Last hängt neben der Indenterform von den schon vorhandenen Versetzungen bzw. Defekten im Volumen, in dem die plastische Deformation beginnen würde, ab.

Hingegen wird bei Silizium das inelastische Verhalten durch mehrere druck- und/oder scherspannungsinduzierte Phasentransformationen verursacht sowie geht dies z. T. mit einer gewissen versetzungsgesteuerten Plastizität einher [68,93-97]. Der *Pop-In* bei Silizium steht mit

der Phasentransformation des Materials unter dem Indenter in Verbindung. Dabei geht das halbleitende Si-I (Diamantstruktur, kubisch) bei einem Druck $p \approx 11$ GPa in eine metallische β -Sn-Phase (Si-II) über, die mit einer Verdichtung des Probenmaterials einhergeht. Diese Hochdruckphase ist aber nur für hohe Drücke stabil – wird die Belastung verringert, wandelt sich diese zunächst in eine trigonale Struktur (Si-XII) um, die sich wiederum bei Drücken $p < 2$ GPa in eine kubische Struktur (Si-III) transformiert, wobei dieses durch *Pop-Outs* in den Last-Tiefen-Kurven deutlich wird. Neben dem Umwandlungsweg über mehrere Hochdruckphasen hin zu einer kristallinen Phase kann sich auch amorphes Si (*a*-Si) nach der Entlastung bilden. Neben diesen Phasentransformationen wurde in einigen Arbeiten darauf hingewiesen, dass es ebenso bereits zu Versetzungsaktivitäten kommt, wenn die Probe mit Lasten unterhalb des Wertes belastet wird, bei welchem es zu einer Abweichung vom elastischen Verhalten kommt (*Pop-In*) [93,97]. Es hängt hier sehr stark vom konkreten Eindrucks-experiment ab, welches inelastische Verhalten bei Si auftritt; d. h. die Referenzwerte für Y mittels der LPU-Messung (*Kugeleindrucksversuch*) von Saphir und Si stellen zumindest diejenige *kritische v-M-Sp* dar, bei der das inelastische Deformationsverhalten in Form einer versetzungsgesteuerten Plastizität und/oder einer Phasentransformation einsetzt.

Beim BERKOVICH-Eindruck führt das Eindrucksverhalten beider Materialien dazu, dass sie sich nicht wie das in der FE-Simulation definierte ideale Kontinuum mit dessen Fließbedingung (VON-MISES, siehe Kap. 2.1.2 und 3.5) verhalten. Die Phasentransformationen des Si sowie die für Saphir und Si zu verwendende Kristallplastizität wurden nicht in den verwendeten FEM-Modellen abgebildet. Infolgedessen können die beobachteten Abweichungen bzgl. der E/Y -Verhältnisse plausibel sein, so dass durchaus das EHA-Konzept auch für höhere E/Y -Verhältnisse kristalliner Materialien anwendbar ist. Nichtsdestotrotz lieferten sowohl die LPU-Messungen als auch das EHA-Konzept für die BERKOVICH-Messungen – also für unterschiedliche Deformationsfelder im Probenvolumen – einen vergleichbaren Wert für die Fließgrenze, was darauf hindeutet, dass der Spannungszustand beim BERKOVICH-Eindruck in beiden Fällen noch ausreichend durch den elastischen Anteil an der Gesamtdeformation bestimmt war und damit die Anwendung des EHA-Konzepts zuließ.

Schlussbemerkungen

Anhand des Parameters E/Y konnten die aufgetretenen Abweichungen zwischen dem Max- v -M-Sp und der Fließgrenze für die untersuchten experimentellen und FE-simulierten Last-Tiefen-Kurven korreliert werden (z. B. **Abb. 47**). Die Untersuchungen anhand des *Constraint*-Effekts haben gezeigt, dass der Anteil der elastischen Deformation an der Gesamtdeformation des Materials während des Eindrucks sehr stark vom Verhältnis E/Y abhängt. Nur wenn dieser Anteil ausreichend hoch ist, kann das sich dafür ergebende effektive elastische Feld zur physikalischen Beschreibung der tatsächlichen Kontaktsituation verwendet werden. Dieses äußerte sich dann darin, dass nur für E/Y von ~ 10 eine Übereinstimmung zwischen $\sigma_{vM,Max}^{EHA}$ und Y zu erzielen war, hingegen mit E/Y von 20 und größer dieses nicht mehr möglich war.

Eine Ausnahme dabei bildeten die beiden einkristallinen Materialien Silizium und Saphir. Diese beiden Proben ließen die Anwendung des EHA-Konzepts zur Ermittlung der Fließgrenze auch für größere E/Y zu.

Weiter schlussfolgert man i. Allg. anhand der bisherigen Ergebnisse der Massivmaterialien: Für die aufgetretenen *effInd*-Formen mit Exponenten m im Bereich von 1,14–1,6 (bzw. entsprechenden über EHA) ergeben sich eine charakteristische Gestalt des v-M-Sp-Feldes und ein bestimmtes zugehöriges Maxima. Solange die Kontaktflächen annähernd übereinstimmen, die sich einmal für den *effektiven Indenter* und andererseits über die Flächenfunktion ergeben, erstrecken sich die Maxima $\sigma_{vM,Max}^{EHA}$ für den Bereich der beobachteten *effInd*-Formen von $\sim 0,6 \times H$ (FE) bis $\sim 1 \times H$ (siehe Si und Saphir). Unter diesem Aspekt wäre es in einer zukünftigen Arbeit zu klären, ob das EHA-Konzept prinzipiell geeignet ist, die Fließgrenze von Materialien mit z. B. typischerweise $H/Y \sim 3$ zu bestimmen und in welcher Form sich die zu implementierende Vergrößerung der Kontaktfläche infolge des *Pile-Up* bei Materialien mit hohem E/Y auf das Max-v-M-Sp $\sigma_{vM,Max}^{EHA}$ und dessen Verhältnis zur Härte auswirken würde.

7.2 EHA-Konzept für dünne Schichten

7.2.1 Korrelationen des Eindrucksverhaltens des Schichtmaterials zu den aufgetretenen Abweichungen der mittels des EHA-Konzepts ermittelten E und Y

In **Tabelle 37** sind die für die Schichten ermittelten Endresultate der Kap. 5 und 6 aufgelistet, wobei für die Lastserien von SiO_2 und $\alpha\text{-C:H}$ nur die Bereiche verwendet wurden, in denen eine gute Übereinstimmung gefunden worden ist. Die porösen Schichten wurden für diese Betrachtungen außen vor gelassen (siehe dazu Kap. 7.3). Abweichungen von bis zu $\sim 10\%$ sind im Rahmen der Messgenauigkeiten als praktisch übereinstimmend angesehen worden (siehe Kap. 5.2). Folglich gibt es nur für die beiden Proben SOG und SiC:H Abweichungen näher zu betrachten, wobei diese für E bei 24% (nur SOG) und für Y bei bis zu 30% liegen. Des Weiteren ist das Verhältnis aus Kontakttiefe zu Schichtdicke der Vollständigkeit halber angegeben.

Tabelle 37. Übersicht zu den mechanischen Eigenschaften E und Y der untersuchten Schichtmaterialien mittels des EHA-Konzepts und der *Kugleindrucksversuche*

Schicht	E_{Film} (GPa)	Y_{Film} (GPa)	$E_{\text{Film}}^{\text{EHA}}$ (GPa)	$Y_{\text{Film}}^{\text{EHA}}$ (GPa)	Abw. E (%)	Abw. Y (%)	h_c / t_f
SiO_2	75,3	7,5	$78,4 \pm 1,6$	$7,55 \pm 0,14$	0,67	4,1	<0,55
0,88 μm $\alpha\text{-C:H}$	170	17,2	$165,4 \pm 3,8$	$16,45 \pm 0,22$	-2,7	-4,4	<0,15
$\alpha\text{-C:H}$							
@1,5 Pa	165	14,3	157,8	15,4	-4,4	7,7	0,10
@5,0 Pa	145	12,9	143,9	14,2	-0,8	10,1	0,09
@7,5 Pa	125	11,5	129,9	13,0	+3,9	13,0	0,10
@10,0 Pa	113	10,9	101,6	10,5	-10,1	-3,9	0,11
@12,5 Pa	110,3	9,5	95,3	10,14	-13,6	6,7	0,11
@15,0 Pa	91,4	8,6	82,2	8,94	-10,1	4,0	0,10
SiC:H	26,2	3,2	$26,6 \pm 0,5$	$3,98 \pm 0,05$	1,7	24	0,11 – 0,17
SOG	6,8	0,73	$5,2 \pm 0,4$	0,83 – 0,97	24	14 – 30	0,21 – 0,35

Wie im Kapitel 4.2 für die Massivmaterialien gezeigt, ist die Dominanz der *elastischen Indenterspannungen* beim Eindruck bei gleichzeitigem zu vernachlässigenden Einfluss der Restspannungen infolge der plastischen Deformation auf das elastische Feld des *effektiven Indenters* auch eine für die Schichtmaterialien bindende Forderung für die Anwendbarkeit des EHA-Konzepts, die mit dem E/Y -Verhältnis des Schichtmaterials (d. i. $E_{\text{Film}}/Y_{\text{Film}}$) einhergehen sollte. Für die untersuchten Schichten wurden die resultierenden $E_{\text{Film}}/Y_{\text{Film}}$ -Verhältnisse in **Tabelle 38** zusammengestellt, wobei dafür die Werte der *Kugeleindrucksversuche* zugrunde gelegt wurden. Es ist festzuhalten, dass alle untersuchten Schichten $E_{\text{Film}}/Y_{\text{Film}}$ -Verhältnisse von ~ 10 aufweisen und damit im Sinne der Argumente des Kap. 4.2 geeignete Materialien sind. Anhand des E/Y von ~ 10 sind sogar die beiden Proben SiC:H und SOG für diese Auswertung geeignet, obwohl gerade bei diesen die o. g. Abweichungen aufgetreten sind.

Tabelle 38. Übersicht zu den $E_{\text{Film}}/Y_{\text{Subs}}$ -, $E_{\text{Film}}/E_{\text{Subs}}$ - und $Y_{\text{Film}}/Y_{\text{Subs}}$ -Verhältnissen der untersuchten Schichtmaterialien

Schicht	$E_{\text{Film}} / Y_{\text{Film}}$	$E_{\text{Film}} / E_{\text{Subs}}$	$Y_{\text{Film}} / Y_{\text{Subs}}$
SiO ₂	10	0,46	0,7
0,88µm a-C:H	9,9	1,03	1,6
a-C:H			
@1,5 Pa	11,5	1,00	1,3
@5,0 Pa	11,2	0,88	1,17
@7,5 Pa	10,9	0,76	1,05
@10,0 Pa	10,4	0,68	0,99
@12,5 Pa	11,6	0,67	0,86
@15,0 Pa	10,6	0,55	0,78
SiC:H	8,2	0,16	0,3
SOG	9,3	0,04	0,07

Neben dieser materialspezifischen Forderung kommt für die Schicht-Substrat-Verbünde also ein neuer Einfluss infolge des Dünnschichtcharakters der Proben hinzu. Auch die dann folgende Kontaktsituation muss weiter von den *elastischen Indenterspannungen* dominiert werden sowie muss der Einfluss der Restspannungen infolge auftretender inelastischer Prozesse (durch den Dünnschichtcharakter) vernachlässigbar sein.

Hierfür wurden in einem zweiten Schritt für die untersuchten Schichten die Verhältnisse von $E_{\text{Film}}/E_{\text{Subs}}$ und $Y_{\text{Film}}/Y_{\text{Subs}}$ (Werte der *Kugeleindrucksversuche*) berechnet und in **Tabelle 38** aufgelistet. Für die beiden Schichten SiC:H und SOG ist $E_{\text{Film}}/E_{\text{Subs}}$ 0,16 bzw. 0,04, wobei dieses für den Rest der Proben $>0,5$ ist. Festgehalten werden kann, dass ein großer E-Modulunterschied mit größeren Abweichungen bzgl. des durch das EHA-Konzept bestimmten E-Moduls einhergeht. Analoges gilt für das $Y_{\text{Film}}/Y_{\text{Subs}}$ -Verhältnis, das ebenso gut mit den beobachteten Abweichungen für SOG und SiC:H korreliert.

Damit haben sich durch den Dünnschichtcharakter der Probe zwei weitere relevante Einflüsse herauskristallisiert, die zum einen das E-Modulverhältnis sowie zum anderen das Verhältnis der Fließgrenze zwischen Schicht und Substrat betreffen. Beide schlagen sich in einem für

den gegebenen Fall kritischem Verhältnis von Eindringtiefe zu Schichtdicke nieder, welches nicht überschritten werden darf.

7.2.2 Bedeutung des Dünnschichtcharakters der Proben für die Anwendbarkeit des EHA-Konzepts

Eine Analyse der in den einzelnen Fällen vorgelegenen Kontaktsituationen erfolgte bereits in den Kap. 5 und 6; an dieser Stelle soll eine kurze Zusammenfassung für die bisher untersuchten Schichtmaterialien gegeben werden: Bei der Anwendung des EHA-Konzepts für die SiO₂-Schicht war aufgefallen, dass es für diesen Fall eine *kritische Eindringtiefe* von ~0,55 gibt, oberhalb der dieses Konzept nicht mehr anwendbar war. Die Verfolgung der zu den einzelnen MaxLasten gehörenden v-M-Sp-Felder sowie der *effInd*-Form legte die Vermutung nahe, dass die *plastische Zone* für diese Eindringtiefe von ~0,55 gegen die Grenzfläche gelaufen war, sowie dass deren weitere Ausbreitung nur noch innerhalb der Schicht in radialer Richtung vonstattengehen konnte. Diese Vermutung konnte anhand der FEM-Ergebnisse von PANICH *et al.* untermauert werden. Für die oberhalb dieser kritischen Eindringtiefe auftretenden Kontaktsituationen stellt das EHA-Konzept keine adäquate Modellierung mehr dar. Für den Fall der a-C:H-Schicht wurde ebenso wie für SiO₂ eine Grenze bzgl. der Eindringtiefe (~0,15) identifiziert, oberhalb deren das EHA-Konzept nicht mehr eingesetzt werden konnte. Diese Grenze stand dort allerdings direkt mit dem Einsetzen von inelastischer Deformation im Substrat in Verbindung.

Die im Rahmen der Eindrücke in SiC:H und SOG resultierenden Tiefen liegen bei $h_c/t_f = 0,11\text{--}0,17$ bzw. $0,21\text{--}0,35$, so dass zunächst von keinem merklichen Effekt infolge des härteren Substrats auszugehen wäre. Dieses wäre in beiden Fällen mit der für diese Tiefenbereiche konstanten Härte und den Ergebnissen von PANICH *et al.* im Einklang stehend. In der Tat findet man auch praktisch von der verwendeten MaxLast unabhängige E_{EHA} - und Y_{EHA} -Werte, die aber von den Werten der Kugeleindrücke abweichen.

Anhand der Ergebnisse von PANICH *et al.* ist es sehr wahrscheinlich, dass die *plastische Zone*, die bereits für diese untersuchten Eindringtiefen an der Grenzfläche angekommen ist, einen wesentlichen Einfluss hat. Die *plastische Zone* ist für die untersuchten Kontaktsituationen in ihrer Ausdehnung durch die Grenzfläche beeinflusst worden. Die Tatsache der konstanten Härte scheint in diesem Fall nicht für eine Anwendbarkeit des EHA-Konzepts bindend zu sein. Damit war für diese beiden Schichten die Grenze bzgl. einer *kritischen Eindringtiefe* bereits schon überschritten. Es wäre hierfür eine Kontaktsituation zu wählen gewesen, für die die plastische Zone ausreichend weit von der Grenzfläche entfernt ist.

Zum Verständnis des Modells

Voraussetzung, dass das EHA-Konzept zur Ermittlung der Fließgrenze und des E-Moduls der Schichten verwendet werden kann, ist, dass der Eindruck von den *elastischen Indenterspannungen* dominiert wird und der Einfluss der Restspannungen infolge stattgefundener plastischer Deformation auf das elastische Feld des *effektiven Indenters* gering ist (siehe Kap.

2.3/4.2). Solange die *plastische Zone* innerhalb der Schicht begrenzt ist, wird der Probenzustand des Eindrucks durch die auf die Schicht begrenzte *plastische Zone*, das diese Zone umgebende elastisch verspannte Schichtmaterial sowie das sich in einer gewissen Entfernung befindende Substrat bestimmt. In diesem Fall (kleine Eindringtiefen) bildet der reale Indenter und die *plastische Zone* einen sog. *virtuellen Indenter*, der ebenso auf das Schichtvolumen begrenzt ist. Dieses Bild wurde von ROTHER und DIETRICH [98] bei der Auswertung von Eindruckskurven verwendet. Hier wird ebenso die Bezeichnung *virtueller Indenter* verwendet, um diesen von dem *effektiven Indenter* lt. PHARR bzw. SCHWARZER (s. Kap. 2.3) abzugrenzen.

Das diesen umgebende Schicht- und Substratmaterial wird durch diesen *virtuellen Indenter* belastet und dabei elastisch verspannt. Die Kontaktsituation ist effektiv ein „klassischer elastischer Kontakt“ allerdings eines *virtuellen Indenters* mit dem übrigen Schicht- und Substratvolumen der Probe. Bei Entlastung wird der *virtuelle Indenter* entlastet und das Material entspannt sich. Würde man in entgegengesetzter Richtung den *virtuellen Indenter* wieder belasten, so führen dessen elastische Spannungen bei Überschreiten der zuvor erzielten Maximallast (vor Entlastung) zum Einsetzen der plastischen Deformation im Schichtvolumen. Den Argumenten in Kap. 2.4 bzw. 4.2 folgend kann daraus die Fließgrenze bestimmt werden. Das elastische Spannungsfeld infolge des *virtuellen Indenters* modelliert den Spannungszustand, bei dem das sich unter dem *virtuellen Indenter* befindende Schichtmaterial plastisch fließt. Das Substrat trägt insofern dazu bei, dass der *virtuelle Indenter* den Einfluss durch dessen Steifigkeit spürt, welches mithilfe des EHA-Konzepts (siehe ILM) berücksichtigt wird.

Wenn sich die *plastische Zone* an die Grenzfläche annähert, scheint die dann folgende Kontaktsituation nicht mehr für die Ermittlung von E und Y der Schicht geeignet zu sein. Wie einige FEM-Simulationen zeigten, ist davon auszugehen, dass sich die *plastische Zone* entlang der Grenzfläche in radialer Richtung ausbreitet [37,67]. Somit liegt zwischen Indenter und der Grenzfläche plastisch deformiertes Schichtmaterial – allerdings nicht wie im Fall geringerer Eindringtiefen noch elastisch verspanntes Schichtmaterial – und die *plastische Zone* ist weit über den eigentlichen Kontaktradius hinaus ausgedehnt. Z. T. setzt sogar im Substrat plastische Deformation ein. Diese Effekte hängen sehr stark von den elastischen und plastischen Eigenschaften von Schicht und Substrat und den Grenzflächeneigenschaften ab. Dieses ist in **Abb. 49** veranschaulicht.

Für eine *weichere Schicht* auf einem *härteren Substrat* ist vordergründig eine laterale Ausbreitung der *plastischen Zone* zu erwarten, wobei ein Einsetzen von plastischer Deformation im Substrat kaum zu erwarten ist, insbesondere dann nicht, wenn die Schicht deutlich weniger steif als das Substrat ist. Der *virtuelle Indenter* bleibt damit auf das Schichtvolumen begrenzt, ist aber weit in lateraler Richtung ausgedehnt und unter dem *virtuellen Indenter* liegt kein weiteres elastisch verspanntes Schichtmaterial. Die Form des *virtuellen Indenters* ist damit in erheblichem Maße durch die Wechselwirkung mit der Grenzfläche beeinflusst. Die Information aus der Entlastungskurve, die im Rahmen des EHA ausgewertet wird, enthält nur Deformation in Eindrucksrichtung; bei Berechnung würde sich erst lt. Kontaktmechanik die

radiale elastische Deformation der Probe ergeben. Ist die *plastische Zone* aber derart ausgebreitet, würde ein nicht unerheblicher Teil elastischer Entspannung in radialer Richtung an der Grenze der plastischen Zone zum verbleibenden elastisch verspannten Schichtmaterial auftreten. Diese radiale Entspannung (in der zur Eindrucksrichtung senkrechten Richtung) und das daraus folgende Regime bei der Entlastung würden aber kaum noch mit der Entlastungssituation des *virtuellen Indenters für geringe Eindringtiefen* vergleichbar sein. In der Entlastungskurve stecken damit ebenso die komplexe Wechselwirkung zwischen dem elastisch-plastischen deformierten Bereich in der Schicht und der Grenzfläche, die dessen Ausdehnung/Entspannung beeinflusst. Infolgedessen wird die physikalische Situation nicht mehr adäquat durch das elastische Spannungsfeld, dass aus der Deformation in Eindrucksrichtung ermittelt wurde, modelliert. Dieses wirkt sich für den zu bestimmenden E-Modul der Schicht als auch deren Fließgrenze aus. Wird hierbei der Unterschied des E-Moduls der Schicht zur Substratsteifigkeit immer größer, wird die Möglichkeit für die Schicht sich elastisch zu dehnen zunehmend limitiert. Dieses erleichtert die vorstattengehende plastische Deformation in der Schicht.

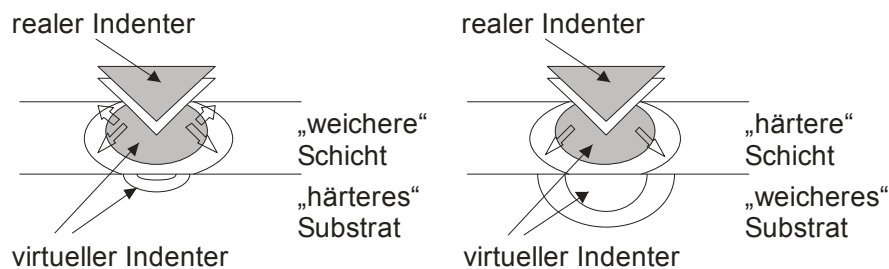


Abbildung 49. Schematische Darstellung des Wirkprinzips bei der Verwendung des EHA-Konzepts für BERKOVICH-Eindrücke zur Ermittlung von E und Y (Konturlinien entsprechen schematisch dem plastischen Deformationsfeld beim Vordringen des Indenters)

Für eine *härtere Schicht* auf einem *weicheeren Substrat* sind eine Ausbreitung der *plastischen Zone* und das Einsetzen von plastischer Deformation im Substrat zu erwarten; Letzteres insbesondere dann, wenn die Schicht deutlich steifer als das Substrat ist. Der *virtuelle Indenter* erstreckt sich damit über die Grenzfläche hinaus auf das Schicht- und Substratvolumen. Wertet man dann das elastische Spannungsfeld des *virtuellen Indenters* aus, so kann es den Spannungszustand des Schichtmaterials, der zum plastischen Fließen führen würde, nur adäquat modellieren, solange das Substratmaterial nicht plastisch zu fließen begonnen hat und der Einfluss anderer schon diskutierter Effekte (z. B. Grenzfläche) gering ist.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass im Sinne einer Daumenregel sicherlich in vielen praktischen Fällen mithilfe der Einhaltung einer *10%-Regel* wie bei der Härtemessung dünner Schichten gearbeitet werden kann. Dieses erfordert allerdings, dass nur moderate Unterschiede zwischen den Schicht- und Substrateigenschaften bestehen, die plastische Zone voll ausgebildet und die Schichtdicke $\geq 0.5 \mu\text{m}$ sind. Wird das Verhältnis von $E_{\text{Film}}/E_{\text{Subs}}$ sehr groß, so ist selbst diese *10%-Regel* nicht mehr ausreichend.

Einige Beobachtungen für die routinemäßige Nutzung des EHA-Konzepts in der Auswertung von dünnen Schichten

Anhand der Parameter $E_{\text{Film}}/E_{\text{Subs}}$ und $Y_{\text{Film}}/Y_{\text{Subs}}$ ist der Einfluss der mechanischen Eigenschaften des Substrats für eine Anwendung des EHA-Konzepts deutlich geworden. Dieser Substrateinfluss wird ebenso an dem Verhältnis der Kontaktradien $a_{\text{EHA}}/a_{\text{O\&P}}$ als auch dem Entlastungsexponenten m sichtbar. In **Tabelle 39** sind diese Größen für die BERKOVICH-Eindrücke in die untersuchten Schichten angegeben. Für SOG und SiC:H musste ein Wertebereich angegeben werden, da diese Werte mit steigender Eindringtiefe bzw. Last zunahmten und nicht konstant waren. Für das Verhältnis der Kontaktradien $a_{\text{EHA}}/a_{\text{O\&P}}$ der SiC:H- und SOG-Schicht findet man um bis zu 14% kleinere Kontaktradien für den *effektiven Indenter* (EHA-Konzept); damit korrelieren diese geringeren Kontaktradien (a_{EHA}) mit dem Substrateinfluss und den aufgetretenen Abweichungen. Ein ähnliches Bild ergibt sich bei Betrachtung des m -Wertes. Bei den Proben mit einem großen Unterschied in den E-Moduln zwischen Schicht und Substrat liegen die erreichten m -Werte im Bereich von 2,10–4,17, wohingegen dieser Wert für SiO₂ bei $\sim 1,2$ und für die *a*-C:H-Schichten bei $\sim 1,4$ – $1,6$ liegt.

Tabelle 39. Übersicht zu dem Verhältnis der Kontaktradien $a_{\text{O\&P}}$ und a_{EHA} sowie zu dem Entlastungsexponenten m – aufgelistet für die untersuchten Schichtmaterialien

Schicht	$a_{\text{EHA}} / a_{\text{O\&P}}$	m
SiO ₂	1,02–1,05	$\sim 1,2$
0,88µm <i>a</i> -C:H	0,99–1,0	$\sim 1,4$
<i>a</i> -C:H		
@1,5 Pa	1,0	1,45
@5,0 Pa	1,0	1,40
@7,5 Pa	0,96	1,65
@10,0 Pa	0,98	1,53
@12,5 Pa	0,96	1,64
@15,0 Pa	0,98	1,51
SiC:H	0,94	2,10–2,34
SOG	0,86–0,91	3,01–4,17

Lt. der Analyse von PHARR [23] für BERKOVICH-Eindrücke (bzw. für dessen konischen Ersatzindenter) können *effInd*-Formen mit einem Exponent m von größer 2 keine physikalisch sinnvolle geometrische *effInd*-Form mehr zugeschrieben werden, wie dass bei den Massivmaterialien der Fall war. Ein m -Wert von >2 spiegelt allein die größere Steifigkeit des Substrats wider. Bei den Schichtmaterialien mit geringerem Substrateinfluss ist zu erwarten, dass das m eher dem m -Wert eines vergleichbaren Massivmaterials entsprechen würde. In der Tat findet man für SiO₂ einen Exponent m mit Werten von $\sim 1,2$, welche in plausibler Übereinstimmung zu denjenigen eines entsprechenden Massivmaterials wie z. B. Quarzglas ($m = 1,23$) stehen. Hier sollte man eher Erkenntnisse der Massivmaterialien direkt übertragen können. Solch ein vergleichbares Verhalten findet man anhand der KontDrVert (*Flat-Punch* mit „abgerundeten Ecken“ im Massivfall), der *effInd*-Form und der Gestalt der v-M-Sp-Felder. Analog kann man dieses für *a*-C:H mit einem m -Wert von $\sim 1,4$ beleuchten, bei dem kein Substrateinfluss infol-

ge des gleichen E-Moduls zwischen Schicht und Substrat wirkt. Damit ist bei Materialien mit geringem Unterschied des E-Moduls im Wesentlichen die Kontaktsituation mit derjenigen, wie sie auch bei entsprechendem Massivmaterial vorliegen würde, vergleichbar (vorausgesetzt *kritische Eindringtiefen* wurden nicht überschritten).

Betrachtet man die *effInd*-Formen bei den Proben SiC:H und SOG, so fällt auf, dass die Anpassung vornehmlich mit dem d_0 -Term gemacht wurde und ausreichte die Entlastungskurve zu beschreiben (vgl. **Tab. 17** u. **25**). Dieses gewährleistete eine einfache Vorgehensweise bei der Ermittlung der *effInd*-Form. Solch ein *effektiver Indenter* der Form eines r^2 -Paraboloids lieferte stets eine KontDrVert, die ein Maximum in der Mitte des Kontakts aufweist und nach außen – zum Kontaktrand hin – abfällt (wie eine HERTZsche KontDrVert). Diese lässt sich folgendermaßen verstehen: Dort wo der Indenter näher am Substrat ist, d. h. im Kontaktzentrum, spürt dieser einen größeren Gegendruck durch das steifere Substrat. Genau dieses leistet diese o. g. Anpassung und scheint, solange keine anderen Annahmen bzgl. der Form der KontDrVert bekannt sind, plausibel zu sein. Wenn also der Substrateinfluss zunimmt, beinhaltet die KontDrVert zusehends den Anteil infolge der höheren Substrasteifigkeit, der dazu führt, dass deren Form sich immer weiter von derjenigen entfernt, die im Falle des dem Schichtmaterial entsprechenden Massivmaterials typisch wäre.

In diesem Zusammenhang ist es bisher noch offen, ob für diese Fälle einer *wenig steifen Schicht* auf einem *steiferen Substrat* unter Verwendung der bisherigen Auswerteprozedur die tatsächlich für das Schichtmaterial typische KontDrVert erfasst wurde, oder, ob diese eventuell durch die Überlagerung des nicht mehr zu trennenden Substrateinflusses verfälscht ist. Wäre diese verfälscht, müssten zusätzliche Annahmen z. B. bzgl. möglicher KontDrVert für bestimmte Materialklassen (z. B. E/Y) implementiert werden, so dass der Substrateinfluss entsprechend korrigiert werden könnte.

Im Ergebnis ist der Entlastungsexponent m zunächst als ein leicht zugängliches und praktisches Indiz für den Substrateinfluss geeignet, da dessen Ermittlung bereits in der auf den neueren Erkenntnissen basierenden Auswertung in Verbindung mit der O&P-Methode routinemäßig implementiert ist – siehe modifizierte O&P-Methode des INDENTANALYSER® (Kap. 2.1.1).

7.3 Charakterisierung poröser Low-k-Materialien

Im Rahmen dieser Untersuchungen konnte die Anwendbarkeit des EHA-Konzepts zur Ermittlung von E und Y anhand des Probensatzes von Xergogel-Schichten mit unterschiedlicher Porosität verifiziert werden, wobei einige Besonderheiten zu beachten sind.

Zur Ermittlung von E wurden BERKOVICH-Eindrücke ausgewertet. Die erhaltenen Werte wurden mit Ergebnissen alternativer Auswertemethoden (Extrapolationsfunktionen) bzw. SAW verglichen und als vertrauenswürdiger eingestuft. Diese BERKOVICH-Messungen wurden allerdings anschließend nicht für die Ermittlung von Y verwendet. Dies hängt damit zusammen, dass die physikalische Situation gegenüber derjenigen der nichtporösen Materialien (Kap. 7.2)

qualitativ verschieden ist, da die inelastische Deformation während des Eindrucks mit Porenkollaps bis hin zur Verdichtung einhergeht. Physikalisch ist im nichtporösen Fall das Material der plastischen Zone und des umliegenden, elastisch verspannten Bereichs bzgl. der Steifigkeit gleich, was allerdings für die porösen Materialien nicht mehr zutrifft. Der dabei verdichtete, kollabierte Porenbereich (wesentlich steifer) ist im Prinzip ein anderes Material im Vgl. zu demjenigen des elastisch verspannten, porösen Bereichs. Der Indenter und der ihn umgebende kollabierte Porenbereich kann damit wie unter Kap. 7.2.2 als *virtueller Indenter* aufgefasst werden. Die Restspannungen infolge der inelastischen Deformation des porösen Schichtmaterials (mit Porenkollaps / Verdichtung) und deren Einfluss können bei der Auswertung des Spannungszustandes zur Ermittlung der Fließgrenze des ursprünglichen porösen Schichtmaterials nicht mehr vernachlässigt werden, die aber gerade bei BERKOVICH-Eindrücken immer gegeben sind.

Dieses spielt bei der Ermittlung des E-Moduls des porösen Schichtmaterials eine geringere Rolle. Stellt man sich die beiden Bereiche als Reihenanordnung zweier Federn mit einer unterschiedlichen Steifigkeit vor, so ergibt sich die Gesamtsteifigkeit als reduzierte Steifigkeit, analog wie es z. B. in der O&P-Methode für den reduzierten E-Modul aus Indenter- und Probensteifigkeit angesetzt wird (Kap. 2.1.1). Somit trägt bei der Entlastung im Wesentlichen der wenig steifere und damit poröse Bereich bei. Die Separation der elastischen Antwort für diesen porösen Schichtbereich kann mithilfe des EHA-Konzepts – wie o. g. – ausreichend genau gemacht werden und liefert damit den E-Modul des porösen Schichtmaterials. Dieses steht mit der Vorstellung des *virtuellen Indenters* im Einklang.

Um diesen Einfluss der o. g. Restspannungen zu minimieren, wurde die Ermittlung der Fließgrenze durch Kugeleindrücke vorgenommen. Physikalisch wird bei den hier verwendeten beiden Varianten letztlich der elastische Spannungszustand nahe der *kritischen Last* (Übergang elastisch-plastische Deformation) ausgewertet, so dass ein Einfluss infolge der Restspannungen, die mit o. g. Porenkollaps und Verdichtung des porösen Materials einhergehen, noch vernachlässigbar sein sollte.

8 ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit wurde das *Konzept des effektiven Indenters* in SCHWARZERS eingeführter Formulierung (EHA-Konzept) für die Auswertung der Last-Tiefen-Kurven von Nanoindentations-Messungen verwendet und auf dessen Eignung zur Ermittlung von mechanischen Eigenschaften wie dem E-Modul und der Fließgrenze dünner Schichten hin untersucht. Die Wirkungsweise des EHA-Konzepts sowie damit verbundene eventuelle Grenzen dieser gesamten Herangehensweise waren bisher unzureichend verstanden bzw. war ein physikalisches Bild dessen, dass über einen gewissen *ad-hoc*-ähnlichen Charakter hinausging, noch nicht gefunden.

Im Rahmen des ersten Schwerpunktes wurde das EHA-Konzept zunächst auf seine Konsistenz bei der Ermittlung der Fließgrenze von Massivmaterialien geprüft. Dabei hat sich für BERKOVICH-Eindrücke bei Variation der Maximallast herausgestellt, dass die hierüber ermittelte Fließgrenze in Abhängigkeit der verwendeten Maximallast ein- und denselben Wert liefert und damit die Selbstähnlichkeit der Deformation im Modell entsprechend widergespiegelt wird. Zweitens konnte gezeigt werden, dass die durch die begrenzte Genauigkeit der Messung bedingten, verschieden möglichen $\{d_0; d_2; d_4; d_6\}$ -Parametersätze des EHA-Konzepts einen vernachlässigbaren Einfluss auf die resultierende Fließgrenze ausüben. Ferner hat sich erwiesen, dass die aus den $\{d_0; d_2; d_4; d_6\}$ -Parametersätzen berechneten Kontaktdruckverteilungen des *effektiven Indenters* in plausibler Übereinstimmung zu denjenigen stehen, die man für die ursprünglich von PHARR formulierte Form des *effektiven Indenters* mittels des Entlastungsexponenten m (siehe Kap. 2.3) berechnen konnte.

Anhand von Last-Tiefen-Kurven, die mithilfe von FEM-Simulationen elastisch-idealplastischer Materialien berechnet worden sind, ist es gelungen durch Vergleich der Eingabewerte der Fließgrenze Y mit den resultierenden Max-v-M-Sp $\sigma_{vM,Max}^{EHA}$, die mittels des EHA-Konzepts bestimmt worden sind, zu zeigen, dass beide Werte für ein E/Y -Verhältnis von 10 bis auf eine Abweichung von 0,7% übereinstimmen; für ein E/Y von 20 und 36 liegen die erhaltenen Spannungswerte mit 32 und 37% über dem verwendeten Eingabewert. Die FE-Ergebnisse z. B. in Gestalt des Verhältnisses H/Y korrelieren in plausibler Weise zu den Vorhersagen des *Expanding-Cavity*-Modells bzw. *Constraint*-Effekts (Kap. 2.5); ebenso ließen sich die erhaltenen Druckverteilungen und Ausdehnungen der plastischen Zonen auf Grundlage dieses Effekts verstehen. Mit der Änderung des Eindrucksverhaltens des Materials – anhand E/Y – war in zunehmenden Maße die Voraussetzung für die Anwendbarkeit des EHA-Konzepts nicht mehr in allen Fällen erfüllt, womit im Ergebnis nur für E/Y von ~ 10 $\sigma_{vM,Max}^{EHA}$ mit Y übereinstimmte. Die Eignung des EHA-Konzepts und aufgetretene Abweichungen konnten damit erstmalig mit einem konkreten, plausiblen physikalischen Bild des *Constraint*-Effekts untermauert werden.

Für die im Rahmen des zweiten Schwerpunkts untersuchten SiO_2 -, $\alpha\text{-C:H}$ - und SiC:H -Dünnschichtproben konnte durch Vergleich der E-Modulwerte des EHA-Konzepts mit denje-

nigen der *Kugeleindrücke* erstmalig experimentell nachgewiesen werden, dass das EHA-Konzept angewandt auf elastisch-plastische Eindruckskurven von BERKOVICH-Messungen zur Ermittlung des E-Moduls dünner Schichten geeignet ist. Durch analoge Untersuchungen für die Fließgrenze konnte eine experimentelle Verifikation dieses Ansatzes verzeichnet werden.

Neben dem o. g. materialspezifischen Aspekt, für den die untersuchten Schichtmaterialien mit einem $E_{\text{Film}}/Y_{\text{Film}}$ von ~ 10 sehr geeignet waren, trat für die Schicht-Substrat-Verbünde ein weiterer Aspekt infolge des Dünnschichtcharakters der Proben hinzu. Aufgrund des unterschiedlichen E-Moduls zwischen Schicht und Substrat sowie auch der Fließgrenze wurden *kritische Eindringtiefen-Schichtdicken-Verhältnisse* gefunden (z. B. h_c/t_f von $\sim 0,55$ für SiO_2 und $\sim 0,15$ für $a\text{-C:H}$), oberhalb derer das EHA-Konzept nicht mehr anwendbar war. Für dieses Verhalten wurden aufgrund der vorgenannten unterschiedlichen Schicht- und Substrateigenschaften physikalische Mechanismen identifiziert: die Ausdehnung der plastischen Zone (innerhalb des Schichtvolumens) bis an die Grenzfläche zum Substrat sowie deren Wechselwirkung bei weiterer Ausbreitung mit der Grenzfläche (für SiO_2 , z. T. für SiC:H) und das Einsetzen von inelastischer Deformation im Substrat (für $a\text{-C:H}$).

Für eine $a\text{-C:H}$ -Dünnschichtserie mit herstellungsbedingter Variation der mechanischen Schichteigenschaften konnte gezeigt werden, dass das EHA-Konzept die deutliche Abnahme beider Kenngrößen E und Y um einen Faktor von $\sim 1,7$ mit zunehmendem Abscheidedruck eindeutig bestätigt und damit stellt dieses einen weiteren experimentellen Nachweis für die Eignung des Verfahrens dar.

Bzgl. einer Aussage zum Fehler des Verfahrens hat sich anhand der Untersuchung der $a\text{-C:H}$ -Probenserie herausgestellt, dass der zu erwartende Fehler in der Größenordnung von $\sim 10\%$ liegt. Fehlereinflüsse, die mit der manuell vorzunehmenden Anpassung (Bereich der Entlastungskurve, d_f -Parametersätze) und dem damit verbundenen gewissen Grad an Subjektivität einhergehen, schlagen sich infolge der begrenzten Genauigkeit der Messung ebenso in dieser Größenordnung nieder.

Schließlich konnte in dieser Arbeit anhand der untersuchten Beispiele gezeigt werden, dass dieses Verfahren zur Ermittlung des E-Moduls und der Fließgrenze von dünnen Schichten prinzipiell für Fälle geeignet ist, in denen das E/Y des zu untersuchenden Materials den Wert von 10 nicht allzu weit überschritten hat. Im Weiteren ist dem Dünnschichtcharakter der Proben in der Gestalt Rechnung zu tragen, dass dieses Verfahren in der Tendenz versagt, wenn große Unterschiede in den Verhältnissen $E_{\text{Film}}/E_{\text{Subs}}$ und $Y_{\text{Film}}/Y_{\text{Subs}}$ zu verzeichnen sind. Einen Ausweg hierfür stellt die Einhaltung einer bestimmten *maximal zulässigen Eindringtiefe* dar, die wiederum vom konkreten Schicht-Substrat-Verbund mit dessen mechanischen Eigenschaften abhängt. Ebenso wurden praktisch leicht zugängliche Handreichungen in Form des Entlastungsexponenten m und des Kontaktradien-Verhältnisses $a_{\text{O\&P}}/a_{\text{EHA}}$ gegeben, die als Indizes für vorgenannte Problematik geeignet sind. Im Ergebnis steht das EHA-Konzept für eine routinemäßige Verwendung vordergründig in Fällen mit eher geringen Unterschieden in den Schicht-Substrat-Eigenschaften bei gleichzeitig moderaten Schichtdicken zur Verfügung.

Ebenso ist das Konzept aber auch zur Analyse von Kontaktsituationen geeignet, die über vorgenannte hinausgehen, wie z. B. bei Einsetzen des Substratversagens oder in einer besonderen Vorgehensweise für die mechanische Charakterisierung poröser *Low-k*-Schichten.

Im dritten Schwerpunkt wurde die Eignung des EHA-Konzepts zur Bestimmung der Fließgrenze und des E-Moduls poröser *Low-k*-Schichten gezeigt, die eine deutliche Variation der mechanischen Schichteigenschaften infolge variabler Porosität aufwiesen. Zur Ermittlung des E-Moduls dieser Schichten haben sich BERKOVICH-Eindrücke als durchaus geeignet erwiesen, wobei die Resultate ebenso mit Ergebnissen alternativer Auswertemethoden (Extrapolationsfunktionen) bzw. SAW verglichen wurden. Für die Ermittlung der Fließgrenze wurden elastisch-plastische Kugeleindrücke verwendet und mittels des EHA-Konzepts ausgewertet, wobei hierfür zwei Varianten zur Anwendung kamen. Anhand des zuvor untersuchten nicht-porösen *Low-k*-Materials (SOG) konnte deren prinzipielle Anwendbarkeit durch Vergleich der Ergebnisse mit denen der LPU-Messung nachgewiesen werden. Physikalisch wird bei den hier verwendeten beiden Varianten letztlich der elastische Spannungszustand nahe der *kritischen Last* (Übergang elastisch-plastische Deformation) ausgewertet, so dass ein Einfluss infolge der Restspannungen, die mit Porenkollaps und Verdichtung des porösen Materials einhergehen, noch vernachlässigbar sein sollte. Beide Varianten lieferten schließlich praktisch übereinstimmende Werte für die Fließgrenze der Probenserie. Dieses zeigte u. a. auch, dass die *EHA-Extrapolationsmethode* (2. Variante) eine effiziente Möglichkeit ist höhere Anteile von inelastischer Deformation zu berücksichtigen. Somit konnten mit diesem Verfahren erstmalig direkt Fließgrenzen für diese porösen *Low-k*-Materialien bestimmt werden. Die Kenntnis letzterer Größe ist neben dem E-Modul auch für die Gewinnung eines tieferen Verständnisses des Deformationsverhaltens in Schichtstapeln sowie bei Simulationen gefordert.

Das für diese Probenserie gefundene mechanische Eigenschafts-Porositäts-Verhalten für E , Y , H konnte anhand bestehender theoretischer Modelle sowie der Betrachtung des sich ändernden *Constraint*-Verhaltens verstanden werden. Interessanterweise lieferte diese Analyse des *Constraint*-Faktors H/Y ebenso, dass dieser bei den Proben nicht konstant ist, sondern mit steigender Porosität abnimmt. Für diese Probenserie sanken letztlich die Werte für die Fließgrenze von (140 ± 5) MPa auf (75 ± 3) MPa mit von 43 Vol.-% auf 57 Vol.-% ansteigender Porosität, die E-Moduln fielen von 2,67 GPa bis auf 0,83 GPa ab.

LITERATUR

- [1] H. Hoffmann (ed.), *Trends and New Applications of Thin Films* (Proceedings of 6th Intern. Symp. on Trends and New Applications of Thin Films, Regensburg, 1998), Trans Tech Publications Ltd, Switzerland, 1998
- [2] J. Robertson, *Mat. Sci. Eng. R* **37** (2002) 129-281
- [3] M. Baklanov, M. Green, K. Maex (eds.), *Dielectric Films for Advanced Microelectronics*, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, 2007
- [4] K. Taube, *JOT* **11** (1994) 82
- [5] K. Taube, *JOT* **1** (1995) 42
- [6] D. Schneider, B. Schultrich, *Metalloberfläche (mo)*, **1** (1996).
- [7] F. Nizzoli, J.R. Sandercock, *Surface Brillouin Scattering from Phonons*, in: G.K. Horton, A.A. Maradudin (eds.), *Dynamical Properties of Solids*, Elsevier Science Publishers B.V., 1990
- [8] H. Wörgötter, D. Kiener, J.M. Purswani, D. Gall, G. Dehm, *Berg- und Hüttenmännische Monatshefte (BHM)* **153**, 7 (2008) 257-262
- [9] H. Czichos, T. Saito, L. Smith (eds.), *Springer Handbook of Materials Measurement Methods*, Springer, Berlin, New York, Heidelberg, 2006
- [10] A.C. Fischer-Cripps, *Nanoindentation*, Springer, Berlin, New York, Heidelberg, 2002
- [11] J.S. Field, M.V. Swain, *J. Mater. Res.* **8**, 2 (1993) 297-306
- [12] A.C. Fischer-Cripps, *Surf. Coat. Technol.* **200** (2006) 4153
- [13] Y. Huang, F. Zhang, K.C. Hwang, W.D. Nix, G.M. Pharr, G. Feng, *J. Mech. Phys. Solids* **54** (2006) 1668-1686
- [14] T. Chudoba, N. Schwarzer, F. Richter, *Surf. Coat. Technol.* **154** (2002) 140-151
- [15] T. Chudoba, M. Griepentrog, A. Dück, D. Schneider, F. Richter, *J. Mater. Res.* **19** (2004) 301-314
- [16] F. Richter, M. Herrmann, F. Molnar, T. Chudoba, N. Schwarzer, M. Keunecke, K. Bewilogua, X.W. Zhang, H.G. Boyen, P. Ziemann, *Surf. Coat. Technol.* **201** (2006) 3577
- [17] W.C. Oliver, G.M. Pharr, *J. Mater. Res.* **7**, 6 (1992) 1564
- [18] T. Abell, F. Iacopi, G. Prokopowicz, B. Sun, A. Mazurenko, Y. Travaly, M. Baklanov, A. Jonas, C Sullivan, S. Brongersma, H.-C. Liou, J. Tower, M. Gostein, M. Gallagher, J. Calvert, M. Moinpour, K. Maex, in: *Conference Proc. – Advanced Metallization Conference 2005 (AMC 2001)*, Materials Research Society, p. 457.
- [19] K. Maex, M.R. Baklanov, D. Shamiryan, F. Iacopi, S.H. Brongersma, Z.S. Yanovitskaya, *J. Appl. Phys.* **93**, 11 (2003) 8793
- [20] H. Hertz, *J. für reine angew. Mech.* **92** (1881) 156
- [21] N. Schwarzer, *Kugeleindruck in geschichtete Materialien*, Dissertation, TU Chemnitz, 1998
- [22] N. Schwarzer, *ASME Journal of Tribology* **122** (2000) 672
- [23] G.M. Pharr, A. Bolshakov, *J. Mater. Res.* **17** (2002) 2660
- [24] N. Schwarzer, *Journal of Physics D: Applied Physics* **37** (2004) 2761
- [25] N. Schwarzer, *Philosophical Magazine* **86**, 33-35 (2006) 5179-5197
- [26] H.C. Wu, *Continuum Mechanics and Plasticity*, Chapman&Hall / CRC Press, Boca Raton, London, New York, Washington (D.C.), 2005
- [27] L.D. Landau, E.M. Lifschitz, *Lehrbuch der Theoretischen Physik: Elastizitätstheorie (Bd. VII)*, Akademie-Verlag, Berlin, 1989
- [28] G.M. Pharr, W.C. Oliver, F.R. Brotzen, *J. Mater. Res.* **7**, 3 (1992) 613-617
- [29] I. N. Sneddon, *Int. J. Eng. Sci.* **3** (1965) 47-57
- [30] T. Chudoba, N.M. Jennett, *Journal of Physics D: Applied Physics* **41** (2008) 215407
- [31] A. Bolshakov, G. M. Pharr, *J. Mater. Res.* **13**, 4 (1998) 1049-1058
- [32] G.M. Pharr, *Mat. Sci. Eng. A* **253** (1998) 151-159

- [33] M.T. Hanson, T. Johnson, ASME Journal of Tribology **115** (1993) 327-332
- [34] V.I. Fabricant, *Application of Potential Theory in Mechanics: A Selection of New Results*, Kluwer, The Netherlands, 1989
- [35] ELASTICA®, Software für die Simulation von linearelastischen Eindrucksversuchen bei HERTZscher Belastung für Substrat-, Einzel- und Mehrschichtmaterialien, ASMEC GmbH, Radeberg, Deutschland (<http://www.asmec.de>)
- [36] T. Chudoba, N. Schwarzer, F. Richter, U. Beck, Surf. Coat. Technol. **377-378** (2000) 366-372
- [37] X. Cai, H. Bangert, Thin Solids Films **264** (1995) 59-71
- [38] M. Sakai, J. Mater. Res. **24**, 3 (2009) 831-843
- [39] J.L. Loubet, J.M. Georges, G. Meille, *Vickers Indentation Curves of Elastoplastic Materials*, in: H.P. Mahy, J.R. Schroeder, K.A. Greene, W.T. Benzing (eds.), *Microindentation Techniques in Materials Science and Engineering*, ASTM,
- [40] M. F. Doerner, W. D. Nix, J. Mater. Res. **1** (1986) 601-609
- [41] FILMDOCTOR®, Software für die Simulation von linearelastischen Eindrucksversuchen für den Erweiterten HERTZschen Ansatz für Substrat-, Einzel- und Mehrschichtmaterialien, SIO, Ummanz, Deutschland (<http://www.siomec.de>)
- [42] R. Puschmann, N. Schwarzer, F. Richter, S. Fruehauf, S.E. Schulz, Z. Metallkunde, **96** (2005) 11
- [43] D. Tabor, *The Hardness of Metals*, Clarendon Press, Oxford, 1951
- [44] K.L. Johnson, *Contact Mechanics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1985
- [45] D. Tabor, Review of Physics in Technology **1** (1970) 145-179
- [46] M.M. Chaudhri, Acta mater. **46** (1998) 3047
- [47] G. Simmons, H. Wang, *Single Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregate Properties, A Handbook*, 2nd. ed., The M. I. T. Press, Cambridge, MA, 1971
- [48] T. Chudoba, F. Richter, Surf. Coat. Technol. **148** (2001) 191-198
- [49] INDENTANALYSER®, Software für die Analyse von Eindrucksmessdaten, instrumentenunabhängig, ASMEC GmbH, Radeberg, Deutschland (<http://www.asmec.de>)
- [50] M. Haase, *Mechanische Charakterisierung amorpher wasserstoffhaltiger Kohlenstoffsichten*, Diplomarbeit, TU Chemnitz, 2009
- [51] K. Schulze, *Beiträge zur Technologieentwicklung für die Erzeugung von Airgap-Strukturen in Metallisierungssystemen in integrierten Schaltkreisen*, Dissertation, TU Chemnitz, 2008
- [52] S. Peter, K. Graupner, D. Grambole, F. Richter, J. Appl. Phys. **102** (2007) 053304
- [53] G.G. Stoney, Royal Soc. Proc. **82** (1909) 172
- [54] S. Fruehauf, I. Streiter, S.E. Schulz, E. Brendler, C. Himcinschi, M. Friedrich, T. Gessner, D.R.T. Zahn, *Modified silica xerogel as a low-k dielectric with improved mechanical properties*, in: *ULSI XVII – Advanced Metallization Conference 2001 (AMC 2001)*, Conf. Proc., Materials Research Society, Warrendale, p.287.
- [55] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 75th Edition*, CRC Press, Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo, 1994
- [56] M.R. Baklanov, K.P. Mogilnikov, J. Vac. Sci. Technol. B **18**, 3 (2000) 1385
- [57] D. Schneider, T. Schwarz, B. Schultrich, Thin Solid Films **219** (1992) 82
- [58] D. Schneider, Th. Witke, Th. Schwarz, B. Schöneich, B. Schultrich, Surf. Coat. Technol. **126** (2000) 136-141
- [59] ANSYS®: kommerzielle FEM-Simulationsumgebung, Ansys Inc., Southpointe, 275 Technology Drive, Canonsburg, PA 15317, USA (<http://www.ansys.com>)
- [60] M. Herrmann, F. Richter, J. Mater. Res. **24**, 3 (2009) 1258
- [61] A.C. Fischer-Cripps, J. Mater Res. **22**, 11 (2007) 3075
- [62] M.T.K. Soh, A.C. Fischer-Cripps, N. Savvides, C.A. Musca, L. Faraone, J. Appl. Phys. **100** (2006) 024310
- [63] G. Fu, A. Chandra, Transactions of the ASME **69** (2002) 142-147

-
- [64] J.D. Bressan, A. Tramontin, C. Rosa, *Wear* **258** (2005) 115-122
 - [65] A.K. Bhattacharya, W.D. Nix, *Int. J. Solids Structures* **27**, 8 (1991) 1047-1058
 - [66] K.L. Johnson, *J. Mech. Phys. Solids* **18** (1970) 115-126
 - [67] N. Panich, Y. Sun, *Surf. Coat. Technol.* **182** (2004) 342
 - [68] T. Juliano, V. Domnich, Y. Gogotsi, *J. Mater. Res.* **19**, 10 (2004) 3099-3108
 - [69] J. Neidhardt, C. Walter, J.M. Molina-Aldareguia, M. Herrmann, W.J. Clegg, L. Hultman, *J. Appl. Phys.* **103** (2008) 123515-1-8
 - [70] A.J. Haq, P. Munroe, M. Hoffman, P.J. Martin, A. Bendavid, *Thin Solid Films* **516** (2007) 267
 - [71] A.J. Haq, P. Munroe, M. Hoffman, P.J. Martin, A. Bendavid, *Thin Solid Films* **515** (2006) 1000
 - [72] T. Chudoba, M. Griepentrog, *Z. Metallkunde* **96**, 11 (2005) 1242-1246
 - [73] J.B. Vella, I.S. Adhietty, K. Junker, A.A. Volinsky, *Intern. J. Fract.* **119/120** (2003) 487
 - [74] Y.H. Wang, M.R. Moitreyee, R. Kumar, S.Y. Wu, J.L. Xie, P. Yew, B. Subramanian, L. Shen, K.Y. Zeng, *Thin Solid Films* **462-463** (2004) 227
 - [75] L. Shen, K. Zeng, *Microelectron. Eng.* **71** (2004) 221
 - [76] L. Shen, K. Zeng, Y. Wang, B. Narayanan, R. Kumar, *Microelectron. Eng.* **70** (2004) 115
 - [77] R.J. Nay, O.L. Warren, D. Yang, T.J. Wyrobek, *Microelectron. Eng.* **75** (2004) 103
 - [78] S.Y. Chang, Y.C. Huang, *Microelectron. Eng.* **83** (2006) 1940
 - [79] X. Huang, A.A. Pelegri, *J. Eng. Mater. and Technol.* **125** (2003) 361
 - [80] H. Gao, T.W. Wu, *J. Mater. Res.* **8**, 12 (1993) 3229
 - [81] H. Gao, C. Chiu, J. Lee, *Intern. J. Solids Struct.* **29** (1992) 2471
 - [82] R.B. King, *Intern. J. Solids Struct.* **23**, 12 (1987) 1657
 - [83] J.A. Ogilvy, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **26** (1993) 2123-2131
 - [84] P. Mutti, C.E. Bottani, G. Ghislotti, M. Beghi, G.A.D. Briggs, J.R. Sandercock, *Surface Brillouin Scattering – Extending Surface Wave Measurements to 20 GHz*, in: A. Briggs (ed.), *Advances in Acoustic Microscopy*, Vol. 1, Plenum Press, New York, 1995
 - [85] D. Kramer, H. Huang, M. Kriese, J. Robach, J. Nelson, A. Wright, D. Bahr, W.W. Gerberich, *Acta Mater.* **47**, 1 (1998) 333
 - [86] L.J. Gibson, M.F. Ashby, *Cellular Solids: Structure and Properties*, 2nd Edition, Cambridge University Press, Cambridge, New York, Melbourne, 1997
 - [87] A. Jain, S. Rogojevic, W.N. Gill, J.L. Plawsky, I. Matthew, M. Tomozawa, E. Simonyi, *J. Appl. Phys.* **90**, 11 (2001) 5832-5835
 - [88] A. Jain, S. Rogojevic, S. Ponoht, N. Agarwal, I. Matthew, W.N. Gill, P. Persans, M. Tomozawa, J.L. Plawsky, E. Simonyi, *Thin Solid Films* **398-399** (2001) 513-522
 - [89] C.A. Andersson, *J. Am. Ceram. Soc.* **79**, 8 (1996) 2181
 - [90] C.T. Herakovich, S.C. Baxter, *J. Mater. Sci.* **31** (1999) 1595
 - [91] A. Leyland, A. Matthews, *Wear* **246** (2000) 1-11
 - [92] K.-B. Park, K.C. Ludema, *Wear* **175** (1994) 123-131
 - [93] T.F. Page, W.C. Oliver, C.J. Hargue, *J. Mater. Res.* **7**, 2 (1992) 450-473
 - [94] H. Saka, A. Shimatani, M. Suganuma, Suprijadi, *Phil. Mag. A* **82**, 10 (2002) 1971-1981
 - [95] J. Z. Hu, L. D. Merkle, C. S. Menoni, I. L. Spain, *Phys. Rev. B* **34** (1986) 4679-4684
 - [96] D. Ge, V. Domnich, Y. Gogotsi, *J. Appl. Phys.* **93** (2003) 2418-2423
 - [97] J. E. Bradby, J. S. Williams, J. Wong-Leung, M. V. Swain, P. Munroe, *J. Mater. Res.* **16** (2001) 1500-1507
 - [98] B. Rother, D.A. Dietrich, *Thin Solid Films* **250** (1994) 181-186

ANHANG I

Ausführliche Zusammenstellung der verwendeten Literaturdaten

Tabelle A1. Überblick zu den FEM-Ergebnissen der unter Kapitel 4 und 7 zitierten Daten

Material	E/Y	E/H	m	Quelle
für Quarzglas	11,5	7,2	1,44	[A1]
	10,4	-	1,33	[A3]
für Silizium	31,1	13	1,36	[A1]
für Saphir	38,8	16	1,354	[A1]
variabel	613	237	1,48	[A2]
(FEM)	306	118	1,44	
	167	63,7	1,37	
	83,3	32,6	1,26	
	48,3	19,3	1,20	
	34,9	14,5	1,17	
	26,3	12,0	1,16	
	13,2	7,31	1,19	

Tabelle A2. Überblick zu den experimentellen Ergebnissen der unter Kapitel 4 und 7 zitierten Daten

Material	Last (mN)	E/H	m	Quelle
Quarzglas	50	7,2 (71,67/9,98)	1,26	[A1]
	120	8,6 (72/8,4)	1,25	[A2]
	-	-	1,23	[A3]
Silizium	50	13 (169,7/13,2)	1,42	[A1]
Saphir	50	16 (470,4/30,08)	1,39	[A1]
	120	15 (403/26,9)	1,47	[A2]
	-	-	1,53	[A3]
Soda-lime Glas	120	11,9 (70,0/5,9)	1,37	[A2]
BK7-Glas	-	-	1,35	[A3]

Referenzen

- [A1] A.C. Fischer-Cripps, J. Mater Res. **22**, 11 (2007) 3075
 [A2] W.C. Oliver, G.M. Pharr, J. Mater. Res. **7**, 6 (1992) 1564
 [A3] T. Chudoba, N.M. Jennett, Journal of Physics D: Applied Physics **41** (2008) 215407

ANHANG II

Druckverteilungen für den elastischen Kontakt während der Entlastung beim Normaleindrucksversuch

Ziel

Im Folgenden werden die Normalkontaktdruckverteilungen zwischen dem Indenter und dem flachen elastischen Halbraum innerhalb der Kontaktfläche für verschiedene Indenterprofile $z = u(r) \cong B \cdot r^n$ (mit $m = 1 + 1/n$) angegeben, die sich während des Eindrucks im Falle der elastischen Deformation einstellen. Einschränkungen sind, dass die Betrachtung nur für rotationssymmetrische Indenterprofile gilt; ferner, dass der Kontakt reibungsfrei ist und der Indenter der Einfachheit halber als starr angenommen wird.

Berechnung

Für die Lösung wird auf eine Arbeit von FU und CHANDRA (G. Fu, A. Chandra, Transactions of the ASME **69** (2002) 142-147) zurückgegriffen, die für den Kontakt eines rotationssymmetrischen Eindruckskörpers in Form eines Polynoms mit einem elastischen Halbraum eine analytische Lösung für die Druckverteilung angeben.

Das Verschiebungsfeld durch den Indenter wird durch ein Polynom beschrieben mit

$$z(r) = \sum_{\alpha=0}^{\alpha_n} a_{\alpha} r^{\alpha}, \quad (\alpha = 0, \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n \text{ und } \alpha_n \geq 0), \quad (\text{A1})$$

wobei a_0 als erster Term des Polynoms die Eindringtiefe beschreibt und alle weiteren Terme die Form des Indenters $z(r)$.

Als Lösung für die Kontaktdruckverteilung wird folgende Gleichung gefunden:

$$\sigma_{zz}|_{z=0} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \frac{E}{(1-\nu^2)} \sum_{\alpha=0}^{\alpha_n} (1+\alpha) \cdot a_{\alpha} \cdot \frac{\Gamma\left(\frac{2+\alpha}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{3+\alpha}{2}\right)} \cdot \Theta(r, \alpha) \quad \text{mit} \quad (\text{A2})$$

$$\Theta(r, \alpha) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} (1+\alpha) \cdot \frac{\Gamma\left(-\frac{1+\alpha}{2}\right)}{\Gamma\left(-\frac{\alpha}{2}\right)} \cdot r^{\alpha-1} - \frac{a^{1+\alpha}}{r^2} \left[\frac{1}{\sqrt{1-\frac{r^2}{a^2}}} {}_2F_1\left(\frac{1}{2}, -\frac{1+\alpha}{2}, \frac{1-\alpha}{2}, \frac{r^2}{a^2}\right) \right]$$

(${}_2F_1(a, b; c; z)$ - hypergeometrische Funktion).

Die Kontaktbedingung lautet folgendermaßen:

$$\sum_{\alpha=0}^{\alpha_n} (1+\alpha) \cdot a_{\alpha} \cdot \frac{\Gamma\left(\frac{2+\alpha}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{3+\alpha}{2}\right)} \cdot a^{\alpha} = 0 \quad (\text{A3})$$

Für die Berechnung wird zuerst durch Vorgabe der Indenterform und der Eindringtiefe, unter Verwendung der **Gl. (A3)**, der Kontaktradius berechnet; mit diesem folgt aus **Gl. (A2)** die Kontaktdruckverteilung.

Zum besseren Vergleich wurden die Kontaktdruckverteilungen mit dem mittleren Kontaktdruck p_m normiert. Die Kraft P_z berechnet sich mit:

$$P_z = - \int_0^a \sigma_{zz} \Big|_{z=0} 2\pi r dr, \quad (\text{A4})$$

womit für die Normierung folgt:

$$\frac{\sigma_{zz}}{p_m} = \frac{\sigma_{zz}}{P_z} \pi a^2 = \frac{\sigma_{zz}}{- \int_0^a \sigma_{zz} \Big|_{z=0} 2\pi r dr} \pi a^2 \quad (\text{A5})$$

Darstellung der Kontaktdruckverteilungen für verschiedene Indenterformen ($m = 1,1-1,8$)

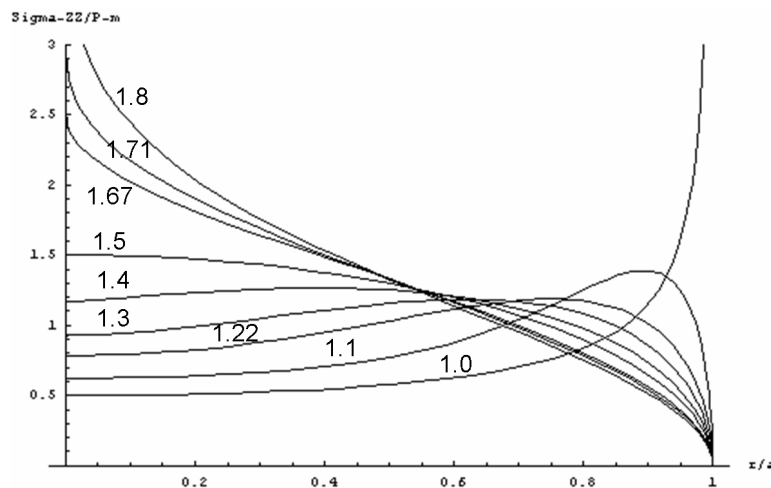


Abbildung A1. Darstellung der Kontaktdruckverteilungen für verschiedene Indenterformen, wobei hier der Entlastungsexponent m im Bereich von 1,1-1,8 variiert wurde; Die Kontaktdruckverteilung für $m = 1,0$ wurde nach der Gleichung für den flachen Stempel (z. B. [10]) berechnet.

ABBILDUNGS- UND TABELLENVERZEICHNIS

Abbildung 1.	Schematische Darstellung der Last-Tiefen-Kurven für den elastischen Kontakt in a und den elastisch-plastischen Kontakt in b mit Resteindringtiefe	14
Abbildung 2.	Schematische Darstellung der Verhältnisse beim BERKOVICH-Eindruck in a und zugehörige Last-Tiefen-Kurve in b	15
Abbildung 3.	Schematische Darstellung des <i>Konzepts des effektiven Indenters</i> nach PHARR 2002 [23]	21
Abbildung 4.	Typische verwendete Kraft-Eindringtiefe-Kurven sowie zeitlicher Verlauf der Kraftvorgabe: a BERKOVICH-Eindruck, b Kugeleindruck: LPU-Messung	31
Abbildung 5.	Darstellung der in der FEM-Rechnung verwendeten Spannungs-Dehnungs-Beziehung für E/Y von 10 mit dem Anstieg von 72 GPa als E-Modul im linearelastischen Bereich	40
Abbildung 6.	Form des <i>effektiven Indenters</i> (EHA-Konzept) entsprechend der d -Parametersätze aus Tabelle 6 für den Eindruck der Maximallast von 50 mN	42
Abbildung 7.	Darstellung der Kontaktdruckverteilungen infolge des effektiven Indenters (EHA-Konzept) für die untersuchten Eindrücke der Maximallasten von 3, 10 und 50 mN	43
Abbildung 8.	Darstellung der Kontaktdruckverteilungen infolge des <i>effektiven Indenters</i> unter Verwendung des EHA-Konzepts für BK7, Silizium, Quarzglas und Saphir bei einer Maximallast von 50 mN	46
Abbildung 9.	Darstellung der Kontaktdruckverteilungen in normierter Form für verschiedene Indenterformen lt. $z = B \times r^n$ bzw. der zugeordneten Exponenten m	46
Abbildung 10.	FE-simulierte Last-Tiefen-Kurve	48
Abbildung 11.	a. FE-Ergebnis: Last-Tiefen-Kurven für verschiedene E/Y -Verhältnisse b. FE-Ergebnis: Druckverteilung im Punkt der Maximallast für verschiedene E/Y -Verhältnisse	49
Abbildung 12.	Vergleich der FEM-Ergebnisse zu FE-Daten anderer Gruppen, sowohl a anhand des Verhältnisses h_f/h_{\max} über E/Y und b anhand des Exponenten m über E/Y	49
Abbildung 13.	FE-Resultate in Form H/Y über E/Y und Vergleich zur Vorhersage des Expanding-Cavity-Modells lt. Gl. (19)	50
Abbildung 14.	Elastisch-plastisches Feld in Abhängigkeit der E/Y -Werte im Punkt der Maximallast der FEM-Simulationen	51
Abbildung 15.	Kontaktdruckverteilungen infolge des <i>effektiven Indenters</i> (mittels des EHA-Konzepts) für $E/Y = 10, 20$ und 36	52
Abbildung 16.	VON-MISES-Spannungsverteilung infolge des effektiven Indenters (EHA-Konzept) für a $E/Y = 10$, b $E/Y = 20$ und c $E/Y = 36$	53
Abbildung 17.	Vergleich der Druckverteilungen im Punkt der Maximallast für die FE-Rechnung, also „wahre“ Druckverteilung infolge elastisch-plastischer Deformation	55
Abbildung 18.	Deformationsfeld für Körper mit unendlich steifem, idealplastischen Verhalten (<i>slip-line field theory</i>) aus JOHNSON 1970 [66]	55
Abbildung 19.	Effektiver E-Modul ($E_{O\&P}$) der BERKOVICH-Messung für die a SiO_2 -Schicht und b $\alpha\text{-C:H}$ -Schicht	58
Abbildung 20.	Darstellung des mittels des EHA-Konzepts erhaltenen E-Moduls $E_{\text{Film}}^{\text{EHA}}$ in a und des Max-v-M-Sp $\sigma_{\text{vM,Max}}^{\text{EHA}}$ in b in Abhängigkeit des h_c/t_f -Verhältnisses für die SiO_2 -Probe	60
Abbildung 21.	Für den Eindruck in die SiO_2 -Probe typische Last-Tiefen-Kurven der BERKOVICH-Messung	61
Abbildung 22.	Für den Eindruck in die SiO_2 -Probe erhaltene typische VON-MISES-Spannungsverteilungen infolge des <i>effektiven Indenters</i> der BERKOVICH-Eindrücke bei unterschiedlichen Maximallasten (infolge des EHA-Konzepts)	62
Abbildung 23.	Ausbildung der plastischen Deformationszone im Schicht-Substrat-Verbund für ein Verhältnis der Fließgrenze $Y_{\text{Film}}/Y_{\text{Subs}}$ von 0.8 für verschiedene Eindringtiefen	64
Abbildung 24.	Darstellung des mittels des EHA-Konzepts erhaltenen E-Moduls ($E_{\text{Film}}^{\text{EHA}}$) in a und des Max-v-M-Sp ($\sigma_{\text{vM,Max}}^{\text{EHA}}$) in b in Abhängigkeit des h_c/t_f -Verhältnisses für die $\alpha\text{-C:H}$ -Probe	65
Abbildung 25.	Für den Eindruck in die $\alpha\text{-C:H}$ -Probe typische Last-Tiefen-Kurven der BERKOVICH-Messung	66
Abbildung 26.	Ausbildung der plastischen Deformationszone im Schicht-Substrat-Verbund mit einem Fließgrenzeverhältnis $Y_{\text{Film}}/Y_{\text{Subs}}$ von 0.4 für verschiedene Eindringtiefen	69

Abbildung 27.	Darstellung der mechanischen Schichteigenschaften in Abhängigkeit des verwendeten Abscheidedrucks p : Härte – H , E-Modul – E_{elast} und Fließgrenze – Y_{LPU}	72
Abbildung 28.	Darstellung des E-Moduls E^{EHA} in Abhängigkeit des verwendeten Abscheidedrucks p für die beiden untersuchten Anpassungsbereiche von 50 und 80%	75
Abbildung 29.	Darstellung der Fließgrenze Y^{EHA} in Abhängigkeit des verwendeten Abscheidedrucks p für die beiden untersuchten Anpassungsbereiche von 50 und 80%	75
Abbildung 30.	Last-Tiefen-Kurve des Eindrucksexperiments für den Kugelindenter vom Radius 48,8 μm und eine Maximallast von 5 mN	78
Abbildung 31.	Elastisch-plastische Last-Tiefen-Kurve des Eindrucksexperiments für den Kugelindenter von 48,8 μm -Radius und eine Maximallast von 15 mN (a) und 20 mN (b)	79
Abbildung 32.	Darstellung der effektiven Indenterradien als Funktion der Maximallast für die elastisch-plastischen Kugeleindrücke des Indenters mit 4,2 μm -Radius	80
Abbildung 33.	FTIR-Spektren der Xerogel-Proben mit Si-O-Si-Schwingungsbanden im Bereich von 1000–1250 cm^{-1}	84
Abbildung 34.	Darstellung der a (links) Adsorptions-Desorptions-Kurven der EP-Messungen und b (rechts) der Porengrößenverteilungsfunktion	85
Abbildung 35.	Vergleich der Porositätswerte aus EP und VASE-Messung (EMA-MG)	86
Abbildung 36.	LSAW-Dispersionskurven der Xerogel-Proben 1 und 5	88
Abbildung 37.	Last-Tiefen-Kurven der BERKOVICH-Messungen des Xerogel-Probensatzes verglichen bei einer MaxLast von 0,3 mN	88
Abbildung 38.	Abhängigkeit der $E_{\text{O&P}}$ -Werte als Funktion der Kontakttiefe zu Schichtdicke beispielhaft für Probe 1	89
Abbildung 39.	Last-Tiefen-Kurve eines elastisch-plastischen Kugeleindrucks (Radius 48,8 μm) beispielhaft für Probe 5 gezeigt	90
Abbildung 40.	Konturdarstellung des v - M - Sp -Feldes für die r - z -Ebene infolge des <i>effektiven Indenters</i> für die Xerogel-Probe 5 und eine MaxLast von 1 mN	91
Abbildung 41.	Last-Tiefen-Kurven der elastisch-plastischen Kugeleindrücke ($R = 4,2 \mu\text{m}$) in Xerogel-Probe 5 für die Maximallasten von 0,1 mN bis 0,5 mN	92
Abbildung 42.	Fit der $\{P_i; R_i\}$ -Wertepaare mittels Gl. (16) beispielhaft für Probe 5	92
Abbildung 43.	Grafische Darstellung der E-Modulergebnisse des Xerogel-Probensatzes über der Probennummer aus Tabelle 34	94
Abbildung 44.	Grafische Darstellung der mechanischen Eigenschaften (Härte H , E-Modul E und Fließgrenze Y) der Xerogel-Schichten als Funktion der Porosität	97
Abbildung 45.	Anpassung der Härte- und E-Moduldaten der Xerogelproben in a als Funktion der relativen Dichte nach Gl. (20) und in b als Funktion der Porosität nach Gl. (21)	98
Abbildung 46.	Darstellung des linearelastischen Bereichs der Spannungs-Dehnungs-Kurve für den Xerogel-Probensatz anhand der Daten aus den Tabellen 34 und 35	101
Abbildung 47.	Vergleich der experimentellen und FE simulierten Ergebnisse in Form von H/Y bzw. $H/\sigma_{\text{VM,Max}}^{\text{EHA}}$ über E/Y mit dem <i>Expanding-Cavity</i> -Modell	103
Abbildung 48.	Vergleich der E/H - m -Wertepaare der eigenen Untersuchungen, der Daten von FISCHER-CRIPPS [61] und PHARR <i>et al.</i> [23]	103
Abbildung 49.	Schematische Darstellung des Wirkprinzips bei der Verwendung des EHA-Konzepts für BERKOVICH-Eindrücke zur Ermittlung von E und Y	109

Tabelle 1.	Vergleich der von SCHWARZER mit dem Konzept des <i>effektiven Indenters</i> (EHA-Konzept) gewonnenen Fließgrenzen Y_{EHA} zu denjenigen Werten Y_{LPU} , die durch <i>Kugeleindrucksversuche</i> bestimmt worden sind [24]	10
Tabelle 2.	Übersicht zur repräsentativen Dehnung beim Eindrucksversuch	28
Tabelle 3.	Übersicht zu den im Teil 4.1 verwendeten Materialien und deren E-Modul und Fließgrenze (LPU-Messungen: s. Kap. 2.1.2 und 3.2.3 aus Ref. [14])	35
Tabelle 4.	Übersicht zu den in dieser Arbeit untersuchten Schichtmaterialien	36
Tabelle 5.	Ergebnisse der O&P-Auswertung für Quarzglas	41
Tabelle 6.	Übersicht zu den d_f -Koeffizienten für die Ermittlung der Form des <i>effektiven Indenters</i> mittels des EHA-Konzepts	42
Tabelle 7.	Übersicht zu den untersuchten Materialien und Ergebnissen der OLIVER-PHARR-Methode inkl. m -Wert	44
Tabelle 8.	Übersicht zu den verwendeten Parametern des EHA-Konzepts einschließlich der erhaltenen Ergebnisse für die Fließgrenze $\sigma_{\text{VM,Max}}^{\text{EHA}}$	45
Tabelle 9.	Übersicht zu den Kontaktradien aus O&P-Methode und EHA-Konzept einschließlich deren Abweichung	45
Tabelle 10.	Ergebnisse der FEM-Rechnungen für die untersuchten elastisch-idealplastischen Materialien	48
Tabelle 11.	Übersicht zu den Ergebnissen des EHA-Konzepts angewandt auf die FE-Daten	52
Tabelle 12.	Übersicht zu den Ergebnissen der <i>Kugeleindrücke</i> für die Schichtmaterialien	57
Tabelle 13.	Übersicht zu den Ergebnissen der OLIVER-PHARR-Methode für die SiC:H-Probe	59
Tabelle 14.	Überblick zu den Ergebnissen des EHA-Konzepts für die BERKOVICH-Eindrücke in SiO ₂	59
Tabelle 15.	Überblick zu den Ergebnissen des EHA-Konzepts für die BERKOVICH-Eindrücke in α -C:H	65
Tabelle 16.	Maxima der VON-MISES-Spannung im Substrat infolge des <i>effektiven Indenters</i> (EHA-Konzept) für die α -C:H-Probe in Abhängigkeit der Maximallast	68
Tabelle 17.	Übersicht zu den Ergebnissen des EHA-Konzepts für die BERKOVICH-Eindrücke in SiC:H	68
Tabelle 18.	Zusammenfassung der Ergebnisse des EHA-Konzepts und Vergleich der dabei erhaltenen Werte mit den Ergebnissen der Kugeleindrücke	70
Tabelle 19.	Überblick zur untersuchten α -C:H-Probenserie: Abscheidedruck, Schichtdicke und den mechanischen Schichteigenschaften	71
Tabelle 20.	Überblick zu den Ergebnissen des EHA-Konzepts für die Untersuchung zweier unterschiedlich weit ausgedehnter Anpassungsbereiche: 80% und 50% des oberen Teils der Entlastungskurve	73
Tabelle 21.	Vergleich der Ergebnisse E_{EHA} und Y_{EHA} des EHA-Konzepts für beide untersuchte Anpassungsbereiche (80% und 50%)	73
Tabelle 22.	Zusammenstellung der Abweichungen zwischen den Ergebnissen der Kugeleindrücke und des EHA-Konzepts	74
Tabelle 23.	Übersicht zu den Ergebnissen der Kugeleindrucksmessungen in SOG zur Ermittlung des E-Moduls der Schicht	77
Tabelle 24.	Übersicht zu den Ergebnissen der O&P-Methode für die BERKOVICH-Eindrücke in SOG	78
Tabelle 25.	Übersicht zu den Ergebnissen des EHA-Konzepts für die BERKOVICH-Eindrücke in SOG	78
Tabelle 26.	Ergebnisse des EHA-Konzepts angewandt auf elastisch-plastische Kugeleindrücke ($R = 4,2 \mu\text{m}$)	80
Tabelle 27.	Übersicht zu den Ergebnissen für den E-Modul der SOG-Schicht	81
Tabelle 28.	Übersicht zu den Ergebnissen für die Fließgrenze der SOG-Schicht	82
Tabelle 29.	Übersicht zu den Herstellungsbedingungen der porösen Schichtproben sowie zu deren Schichtdicke, k -Wert und Brechungsindex	85
Tabelle 30.	Übersicht zu den Ergebnissen der Porositäts- und Dichtemessung einschließlich des mittleren Porenradius	85
Tabelle 31.	Übersicht zu der mittleren Massendichte der Xerogel-Proben sowie der Massendichte des Skelettmaterials	87
Tabelle 32.	E-Modul der Schicht ($E_{\text{Film}}^{\text{EHA}}$) für die einzelnen Maximallasten beispielhaft für Probe 5 unter Verwendung der BERKOVICH-Messdaten und Auswertung mittels des EHA-Konzepts	89

Tabelle 33.	Maxima der v-M-Sp-Felder infolge des effektiven Indenters (EHA-Konzept) beispielhaft für Probe 5 in Abhängigkeit der Maximallast	90
Tabelle 34.	Übersicht zu den Ergebnissen der Bestimmung des E-Moduls der Xerogel-Schichten.	93
Tabelle 35.	Ergebnisse für die Bestimmung der Fließgrenze der Xerogel-Schichten mittels des auf elastisch-plastische Kugeleindrücke angewandten EHA-Konzepts	96
Tabelle 36.	Übersicht zu den Ergebnissen für das EHA-Konzept angewandt auf die FE-Daten sowie die experimentellen Daten	102
Tabelle 37.	Übersicht zu den mechanischen Eigenschaften E und Y der untersuchten Schichtmaterialien mittels des EHA-Konzepts und der <i>Kugeleindrucksversuche</i>	105
Tabelle 38.	Übersicht zu den $E_{\text{Film}}/Y_{\text{Subs}}$ -, $E_{\text{Film}}/E_{\text{Subs}}$ - und $Y_{\text{Film}}/Y_{\text{Subs}}$ -Verhältnissen der untersuchten Schichtmaterialien	106
Tabelle 39.	Übersicht zu dem Verhältnis der Kontaktradien $a_{\text{O\&P}}$ und a_{EHA} sowie zu dem Entlastungsexponenten m aufgelistet für die untersuchten Schichtmaterialien	110

LISTE DER VERÖFFENTLICHUNGEN UND VORTRÄGE

VERÖFFENTLICHUNGEN IN WISSENSCHAFTLICHEN ZEITSCHRIFTEN

M. Herrmann, F. Richter, *On the usage of the effectively shaped indenter concept for analysis of yield strength*, Journal of Materials Research **24**, 3 (2009) 1258-1269

M. Herrmann, F. Richter, *Determination of Young's modulus and yield strength of porous low-k dielectric films by nanoindentation under complete consideration of the substrate influence*, International Journal of Surface Science and Engineering **3**, 1/2 (2009) 64-85

J. Neidhardt, C. Walter, J.M. Molina-Aldareguia, M. Herrmann, W.J. Clegg, L. Hultman, *Transmission electron microscopy studies and simulation of the indentation response of superelastic fullerene-like carbon nitride thin films*, Journal of Applied Physics **103** (2008) 123515-1-8

M. Herrmann, F. Richter, S.E. Schulz, *Study of nano-mechanical properties for thin porous films through instrumented indentation: SiO₂ low dielectric constant films as an example*, Microelectronic Engineering **85** (2008) 2172-2174

R. Kleinhempel, G. Kaune, M. Herrmann, H. Kupfer, W. Hoyer, F. Richter, *Properties of ITO films prepared by reactive magnetron sputtering*, Microchimica Acta, **156** (2007) 61-67

M. Herrmann, N. Schwarzer, F. Richter, S. Frühauf, S.E. Schulz, *Determination of Young's modulus and yield stress of porous low-k materials by nanoindentation*, Surface Coatings Technology **201** (2006) 4305-4310

F. Richter, M. Herrmann, F. Molnar, T. Chudoba, N. Schwarzer, M. Keunecke, K. Bewilogua, X.W. Xiang, H.-G. Boyen, P. Ziemann, *Substrate influence in Young's modulus determination of thin films by indentation methods: Cubic boron nitride as an example*, Surface Coatings Technology **201** (2006) 3577-3587

BEITRÄGE IN KONFERENZBÄNDEN

S. Peter, M. Günther, P. Belsky, D. Hauschild, M. Herrmann, F. Richter, *Optimierung der Isolatorschichtabscheidung für metallbasierte Piezomodule*; in: R. Neugebauer (Hrsg.); Tagungsband 2. Wissenschaftliches Symposium des SFB/Transregio 39 "Großserienfähige Produktionstechnologien für leichtmetall- und faserverbundbasierte Komponenten mit integrierten Piezosensoren und -aktoren", Dresden, 27./28. April 2009

S. Peter, P. Belsky, M. Herrmann, F. Richter, *Entwicklung von Isolatorschichten für metallbasierte Piezomodule*, in: R. Neugebauer (Hrsg.); Tagungsband 1. Wissenschaftliches Symposium des SFB/Transregio 39 "Großserienfähige Produktionstechnologien für leichtmetall- und faserverbundbasierte Komponenten mit integrierten Piezosensoren und -aktoren", Chemnitz, 14. November 2007

M. Herrmann, F. Richter, *Charakterisierung mechanischer Eigenschaften von Schichtsystemen und Oberflächen am Beispiel von Funktions- und Schutzschichten auf Kunststoffen*, in: Tagungsband 15. Neues Dresdner Vakuumtechnisches Kolloquium, Beschichtung und Modifizierung von Kunststoffoberflächen, Dresden, 17./18. Oktober 2007

H. Kupfer, R. Kleinhempel, M. Herrmann, Th. Welzel, F. Richter, U. Krause, T. Kopte, C. Peters, P. Frach, Y. Cheng, *A controlled pulsed reactive magnetron sputtering process for oxide film deposition*, in: M.A. Aegeer, V. Kirchhoff (eds.), Proc. 6th Int. Conf. on Coatings on Glass and Plastics, Dresden, June 18-22, 2006

VORTRÄGE

M. Herrmann, A. Clausner, F. Richter, *Influence of Intrinsic Stress on the Measurement of the Onset of Yielding for Thin Films Using Depth-Sensing Spherical Indentation*, International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films (ICMCTF 2009), San Diego, USA, April 27 – May 01, 2009

M. Herrmann, F. Richter, *Measurement of Mechanical Properties for Materials of Interest in Microelectronics Using Indentation Methods: Porous Low-k Dielectrics and Soft Metallic Thin Films as Examples*, 73rd Annual Meeting 2009 and DPG-Spring Meeting of the Division Condensed Matter, Dresden, March 22-27, 2009

M. Herrmann, S. Peter, F. Richter, *Mechanical Characterisation of Thin Films: Yield Strength and Elastic Modulus of a-C:H Films as an Example*, Eleventh International Conference on Plasma Surface Engineering (PSE 2008), Garmisch-Patenkirchen, Germany, September 15-19, 2008

M. Herrmann, F. Richter, *On the Usage of the Effectively Shaped Indenter Concept for Advanced Indentation Studies: Hardness and Yield Strength of Fused Silica*, Newcastle Nanoindentation Conference, Newcastle Upon Tyne, UK, July 28-30, 2008

M. Herrmann, S. Peter, M. Karniychuk, F. Richter, *Determination of yield stress and elastic modulus under complete consideration of the substrate influence demonstrated on a-C:H films*, 72nd Annual Meeting 2008 and DPG-Spring Meeting of the Division Condensed Matter, Berlin, February 25-29, 2008

M. Herrmann, S. Peter, P. Belsky, F. Richter, *Entwicklung von Isolatorschichten für metallbasierte Piezomodule*, 1. Wissenschaftliches Symposium des SFB/Transregio 39, Chemnitz, 14. November 2007

M. Herrmann, F. Richter, *Charakterisierung mechanischer Eigenschaften von Schichtsystemen und Oberflächen am Beispiel von Funktions- und Schutzschichten auf Kunststoffen*, V2007, 15. Neues Vakuumtechnisches Kolloquium, Workshop: Beschichtung und Modifizierung von Kunststoffoberflächen, Dresden, 16.-18. Oktober 2007

M. Herrmann, N. Schwarzer, F. Richter, *On the problem of Mechanical Contact for Layered Materials with a Large Difference in Elastic Moduli*, Third International Indentation Workshop, Cambridge, UK, July 15-20, 2007

M. Herrmann, N. Schwarzer, F. Richter, *On the Problem of Properly Designed FE-Models for Mechanical Contact Problems on Layered Materials*, International conference on metallurgical coatings and thin films (ICMCTF 2007), San Diego, USA, April 23-27, 2007

M. Herrmann, N. Schwarzer, F. Richter, *Yield strength of pliant and porous coating materials under complete analytical consideration of the substrate effect*, nanomech 7 – 7th European Symposium on nano-mechanical Testing, Hückelhoven, Germany, September 05-07, 2006

M. Herrmann, N. Schwarzer, F. Richter, *Determination of Young's modulus and yield stress of porous low-k materials by nanoindentation*, International conference on metallurgical coatings and thin films (ICMCTF 2006), San Diego, USA, May 01-05, 2006

M. Herrmann, N. Schwarzer, F. Richter, *Yield strength of soft and brittle porous materials by nanoindentation*, 70th Annual Meeting 2006 and DPG-Spring Meeting of the Division Condensed Matter, Dresden, March 27-31, 2006

POSTER

M. Herrmann, F. Richter, *Effective Indenter Concept for Determination of Thin Films Young's Modulus and Yield Strength*, ECI Conference - Nanomechanical Testing in Materials Research and Development, Oct. 11-16, 2009, Barga (Tuscany), Italy, Poster am 13.10.2009

M. Ouchabane, M. Kechouane, M. Herrmann, S. Peter, F. Richter, *Relationship between stresses and structure of DLC thin films*, Eleventh Intern. Conf. on Plasma Surface Engineering (PSE 2008), Garmisch-Partenkirchen, Germany, September 15-19, 2008

M. Herrmann, F. Richter, S.E. Schulz, *Study of Nano-Mechanical Properties for Thin Porous Films through Instrumented Indentation: SiO₂ Low Dielectric Constant Films as an Example*, Materials for Advanced Metallization (MAM) 2008, Dresden, March 02-05, 2008

F. Molnar, N. Schwarzer, M. Herrmann, F. Richter, *Development of a new software tool to characterize mechanical properties in layered structures*, 71st Annual Meeting 2007 and DPG-Spring Meeting of the Division Condensed Matter, Regensburg, March 26-30, 2007

D. Konjhodzic, M. Herrmann, F. Marlow, *Stability of Mesoporous Ultra-low Refractive Index Substrates*, 71st Annual Meeting 2007 and DPG-Spring Meeting of the Division Condensed Matter, Regensburg, March 26-30, 2007

M. Herrmann, N. Schwarzer, S. Frühauf, S.E. Schulz, F. Richter, T. Geßner, *Application of a new concept for the characterisation of thin porous films by nanoindentation*, nanomech 6 – 6th European Symposium on nano-mechanical Testing, Hückelhoven, Germany, August 30 - September 01, 2005

R. Kleinhempel, G. Kaune, M. Herrmann, H. Kupfer, W. Hoyer, F. Richter, *Charakterisierung reaktiv gesputterter ITO-Schichten*, 13. Tagung Festkörperanalytik, Chemnitz, 26.-29. Juni 2005

M. Herrmann, R. Kleinhempel, H. Kupfer, F. Richter, *Pulsed reactive sputtering of Indium Tin Oxide using the transition mode of the target*, 69th Annual Meeting 2005 and DPG-Spring Meeting of the Division Condensed Matter, Berlin, March 04-09, 2005

R. Kleinhempel, M. Herrmann, H. Kupfer, F. Richter, *Properties of mid-frequency reactive sputtered ITO thin films*, 69th Annual Meeting 2005 and DPG-Spring Meeting of the Division Condensed Matter, Berlin, March 04-09, 2005

DANKSAGUNG

Die vorliegende Dissertation wäre ohne den Beitrag und Hilfe anderer nicht möglich gewesen. An dieser Stelle danke ich allen herzlich, die zur Entstehung, zum Gelingen und zur Fertigstellung dieser Arbeit beigetragen und mich während dieser Zeit unterstützt haben.

Mein Dank gilt in erster Linie Herrn Prof. F. Richter, der den Weg dafür öffnete an der Professur Physik fester Körper diese interessante und aktuelle wissenschaftliche Problematik im Rahmen einer Dissertation zu bearbeiten. Darüber hinaus danke ich ihm für die fachliche und organisatorische Betreuung, zahlreiche Diskussionen und Hinweise sowie dass er mir die Teilnahme an in der Fachwelt angesehenen, wissenschaftlichen Tagungen ermöglichte.

Den ehemaligen Mitarbeitern Dr. T. Chudoba und Dr. N. Schwarzer danke ich für die wertvollen fachlichen Hinweise und Diskussionen insbesondere zu Beginn meiner Forschungsarbeit sowie die Bereitstellung von unentbehrlicher Spezialsoftware. Gern erinnere ich mich auch an die Unterstützung in Sachen der Nanoindenter-Gerätetechnik durch Vorletztgenannten sowie dem inzwischen promovierten Dipl.-Phys. M. Karnyichuk zurück.

Ebenso sei Dr. A.C. Fischer-Cripps (CSIRO, Australien) gedankt für die geduldige und zeitaufwändige Hilfe bei der Fehlersuche und anschließender Reparatur des UMIS-Nanoindenters. An dieser Stelle danke ich ihm auch für das eine oder andere Hinterfragen von Ergebnissen und Argumenten. In diesem Zusammenhang möchte ich auch dem damaligen Diplomanden Herrn M. Haase für die Durchführung einzelner Messungen und so manches Nachfragen im Rahmen seiner Diplomarbeit auf dem Gebiet der *Nanoindentation* Dank gesagt.

Wesentlichen Anteil am Gelingen dieser Arbeit haben jene, die Proben bereitgestellt oder in Form von ergänzenden Untersuchungen beigetragen haben. Mein Dank gilt daher auf dem Gebiet der *Low-k*-Materialien dem Zentrum für Mikrotechnologien (TU Chemnitz), insbesondere Frau Dr. S. Frühauf, Herrn Prof. S.E. Schulz, Herrn Dr. K. Schulze und Frau Dipl.-Ing. N. Ahner. Darüber hinaus sei Herrn Prof. J. Mehner (TU Chemnitz) für wertvolle Hinweise zum Gelingen der Finite-Elemente-Simulationen, Herrn Dr. D. Schneider (Fraunhofer IWS, Dresden) für die SAW-Messungen, Herrn Dr. Kleinhempel für die XRR-Messungen sowie der Gruppe von Herrn Dr. S. Peter für die Bereitstellung von Proben sowie weiterer fachlicher Unterstützung Dank gesagt.

Ich danke herzlich allen Mitgliedern der Gruppe Physik fester Körper für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die Unterstützung bei der täglichen wissenschaftlichen Arbeit, dabei insbesondere den Herren Dr. T. Welzel, Dr. Kupfer und Dipl.-Phys. T. Dunger sowie Frau S. Nendel, Frau K. Böhm und Herrn T. Weber. Namentlich möchte ich mich auch für die Zusammenarbeit mit den Kollegen der Gruppe „Mechanische Eigenschaften“ Dipl.-Phys. F. Molnar, Dipl.-Ing. A. Clausner und M. Sc. O. Chukhrai bedanken.

Herrn Dipl.-Phys. T. Dunger sei insbesondere für die Beratung und Unterstützung bei rechen-technischen Fragen und Problemen sowie die oft damit verbundene zeitaufwändige „Pflege dieser Technik“ gedankt.

Für die zeitraubende Durchsicht des Manuskripts, das entgegengebrachte Vertrauen und Geduld bei der Fertigstellung dieser Arbeit danke ich Herrn Prof. F. Richter.

Für die Finanzierung danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), die mir die Arbeit im Rahmen eines Verbundprojekts sowie des Sonderforschungsbereichs Transregio 39 ermöglichte.

Abschließend gilt besonderer Dank meinen Eltern sowie Freunden für die Begleitung während dieses Schrittes.

SELBSTSTÄNDIGKEITSERKLÄRUNG

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne unzulässige Hilfe angefertigt habe. Die verwendeten Literaturstellen und Hilfsmittel sind vollständig angegeben. Die Dissertation oder Teile daraus wurden nicht gleichzeitig an anderen Hochschulen oder an dieser Universität zur Eröffnung eines Promotionsverfahrens eingereicht.

Chemnitz, 01. Februar 2010

Matthias Herrmann

LEBENS LAUF**PERSÖNLICHE ANGABEN:**

Name: Matthias Herrmann
Geburtsdatum: 25. November 1980
Geburtsort: Greiz
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

WISSENSCHAFTLICHER WERDEGANG:

1987 bis 1992	allgemeinbildende Oberschule in Zwickau
1992 bis 1999	Gymnasium in Zwickau, mathematisch-naturwissenschaftliches Profil
1999 bis 2000	11 Monate Zivildienst in Zwickau
2000 bis 2004	Studium an der Westsächsischen Hochschule Zwickau, Fachrichtung Physikalische Technik (Diplom-Ingenieur (FH)) inkl. fünfmonatigen Auslandsaufenthalts am Fraunhofer Institut Center for Coatings and Laser Applications, Coating Technology Division, Lansing, Michigan, USA (zuvor in Peoria, Illinois, USA)
2004	Diplomarbeit am Institut für Physik der Technischen Universität Chemnitz, Professur Physik fester Körper
seit 2004	wissenschaftlicher Mitarbeiter und Promotionsstudent (Fach Physik) am Institut für Physik der Technischen Universität Chemnitz, Professur Physik fester Körper

Chemnitz, 01. Februar 2010